BIBLIOTHEK

DER GESAMMTEN

MEDICINISCHEN WISSENSCHAFTEN

FÜR

PRAKTISCHE AERZTE UND SPECIALAERZTE.

HERAUSGEGEBEN

VON

HOFRATH PROF. DR. A. DRASCHE IN WIEN

UNTER MITWIRKUNG DER HERREN

Prof. Arnold, Prof. Babes, Dr. W. Balser, Doc. Baumert, Dr. Beckh, Prof. Bergmeister, Doc. Bernheimer, O. A. Dr. Biedert, Prof. Birnbacher, weil. Prof. Birnbaum, Dr. J. Boas Prof. Böke, Doc. Brandl, Prof. Brandt, Prof. G. Braun, Doc. E. v. Braun, Redact. A. Brestowski, Dr. J. H. Brik, Doc. Brunner, Prof. v. Buchka, Prof. Bürkner, Ass. Buzzi, Prof. Chiari, Doc. Chvostek, Prof. Claus, Doc. R. Cohn, Prof. Czermak, Prof. Dittrich, Prof. Döderlein, Doc. Dreser, Prof. Droysen, Prof. v. Dühring, Prof. Dührssen, Dr. O. A. Dr. Eichhoff, Prof. Elischer, Prof. Emmert, Prof. Escherich, Prof. Finger, Prof. Foltanek, Prof. v. Fodor, Dr. E. Freund, Prim. v. Frisch, O. St. A. Frölich, Prof. Frommel, Prof. G. Gärtner, Doc. Gärtner, Doc. Geigel, Prof. Geppert, Prof. G. Goldschmiedt, Doc. Gottlieb, Dr. Graefe, Prof. Hammarsten, Prof. Harnack, Doc. Heinz, Doc. Herzfeld, Doc. Hess, Dr. Higier, Doc. Hilbert, Prof. Hochenegg, Prof. K. B. Hofmann, Prof. Hofmokl, Doc. v. Hüttenbrenner, Prim. Jadassohn, Doc. Jaquet, Prof. Jéndrassik, Dr. Jessner, Doc. Irsai, Doc. Kaufmann, Prof. Kirn, Doc. Klein, Prof. Klug, O. A. König, Prof. Kohlschütter, Doc. Kopp, Prof. Kossel, Doc. Kovács, Prof. Kratter, Prof. F. Kraus, Dr. A. Krüche, Prof. Kuhn, Dr. Ed. Kurz, Dr. Kwisda, Prof. E. Lang, Doc. Lassar-Cohn, Prof. Lesshaft, Prof. Liebermann, Doc. v. Limbeck, Prof. Litten, Doc. Loos, Dr. Mandl, Prof. Maydl, Prof. Messerer, Doc. R. Meyer, Dr. Mintz, Prof. Mosso, Doc. O. Naumann, Prof. Neumann, Prim. Neugebauer, Prof. Neusser, Prof. Nevinny, Prof. Obalinski, Dr. Freiherr v. Oefele, Doc. Ortner, Prim. Doc. Pal, Dr. C. Pariser, Doc. Pavinski, Prof. Penzoldt, Prof. Piskaček, Doc. J. Pohl, Prof. Pott, O. A. Dr. Prior, Doc. Redlich, Dr. C. Reuter, Doc. Riffel, Dr. Ritsert, Prof. Röhmann, Dr. Rosin, Dr. Schäffer-Stuckert, Prof. Schauta, Prof. Schimper, Prof. Schnabel, Dr. Schubert, Doc. Schustler, Prof. Schweninger, Doc. Seydel, Dr. P. Siedler, Doc. Silex, Prof. Singer, Doc. v. Sobieranski, Prof. Sommer, Dr. Sperling, Prof. Steinbrrügge, Prof. S. Stern, Doc. R. Stern, Prof. S. Stricker, Prof. Tappeiner, weil. Prof. Uffelmann, Doc. v. Vajda, Prof. H. Vierordt, Prof. v. Wagner, Doc. Walser, Dr. Jul. Weiss, Dr. R. Wichmann, Prof. Wiesner, Doc. Will. Winkler, Prof. Witzel, Doc. Wolters, Prof. Zander, Prosector Zemann, Dr. Th. Joh. Zerner, Prof. Zuntz.

REDIGIRT VON

DR. JUL. WEISS UND A. BRESTOWSKI.

KARL PROCHASKA

WIEN — K. UND K. HOF- & VERLAGSBUCHHANDLUNG — LEIPZIG

I. Kumpfgasse 7. — TESCHEN IN SCHLESIEN. — Königsstrasse 9/11.

1896.

ALLGEMEINE

MEDICINISCHE CHEMIE.

MIT BEITRÄGEN VON:

PROF. DR. C. ARNOLD, HANNOVER. — DOCENT DR. G. BAUMERT, HALLE A/S. — REG.-RATH DR. J. BRANDL, BERLIN. — REDACTEUR A. BRESTOWSKI, WIEN. — PROF. DR. K. BRUNNER, PRAG. — PROF. DR. K. VON BUCHKA, GÖTTINGEN. — DOCENT DR. RUD. COHN, KÖNIGSBERG. — PROF. DR. H. DRESER, BONN. — DR. E. FREUND, WIEN. — PROF. DR. GUIDO GOLDSCHMIDT, PRAG. — PROF. OLAF HAMMARSTEN, UPSALA. — DOCENT DR. R. HEINZ, MÜNCHEN. — PROF. DR. K. B. HOFMANN, GRAZ. — DR. LUDW. JANKAU, MÜNCHEN. — DOCENT DR. A. JAQUET, BASEL. — PROF. DR. FERD. KLUG, BUDAPEST. — PROF. DR. A. KOSSEL, MARBURG. — DR. AD. KREUTZ, DUISBURG. — PROF. DR. AD. KWISDA, WIEN. — PROF. DR. LASSAR-COHN, KÖNIGSBERG. — PROF. DR. L. LIEBERMANN, BUDAPEST — DR. ED. RITSERT, FRANKFURT A/M. — PROF. DR. F. RÖHMANN, BRESLAU. — DOCENT DR. W. VON SOBIERAŃSKI, MARBURG. — ASSISTENT DR. E. VAHLEN, STRASSBURG.

REDIGIRT VON

A. BRESTOWSKI.

KARL PROCHASKA

WIEN — K. UND K. HOF- & VERLAGSBUCHHANDLUNG — LEIPZIG

I. KUMPFGASSE 7. — TESCHEN IN SCHLESIEN. — KÖNIGSSTRASSE 9/11.

1896.

Entwicklung der Chemie.

Die ersten Anfänge der Chemie sind, ebenso wie die Entstehung des Namens Chemie, in tiefes Dunkel gehüllt.

Da jede Verbrennung ein chemischer Process ist, ebenso wie die Gewinnung von Metallen aus ihren Erzen, so sind chemische Arbeiten ohne Zweifel schon in den ältesten Zeiten ausgeführt worden.

Ein Streben jedoch, zu erforschen, wie die verschiedenen Körper chemisch zusammengesetzt sind und welche einfacheren Substanzen die zusammengesetzten Körper bilden, tritt uns in Alterthume nicht entgegen.

Bei den Griechen und Römern wurde die Verschiedenheit der Zustände der Körper, also deren physikalische Eigenschaften, nicht aber deren chemische Verschiedenheit beachtet.

In der vor 2200 Jahren aufgestellten Lehre des Aristoteles, welche bis zum 17. Jahrhundert ihr Ansehen behauptete, wurden für alles Wahrnehmbare als Grundeigenschaften das Trocken- oder Feuchtsein und das Warm- oder Kaltsein angenommen und auf dem Vorhandensein und dem Verhältnisse dieser Grundeigenschaften zu einander sollten alle anderen Eigenschaften beruhen. Die vier Grundeigenschaften wurden repräsentirt durch vier Elemente, nämlich durch Erde (Trockenheit und Kälte), durch Wasser (Feuchtigkeit und Kälte), durch Luft, resp. durch Dampf (Feuchtigkeit und Hitze), durch Feuer (Trockenheit und Hitze). Die Elemente des Aristoteles wurden also nicht etwa als in den verschiedenen Körpern enthalten oder aus ihnen abscheidbar betrachtet, sie galten nicht als verschiedene Arten der Materie, sondern als verschiedene Grundzustände der Materie, deren Zutreten zu der an sich eigenschaftslosen Materie letzterer verschiedene Eigenschaften verleihen konnte.

Der gänzliche Mangel jeder chemischen Auffassung und Betrachtung bei den Griechen und Römern hängt auf's innigste zusammen, mit der Art ihrer wissenschaftlichen Forschung, die sich nur auf Beobachtung beschränkte, nicht aber experimentelle Versuche kannte.

Das erste Auftreten der Chemie als Wissenschaft scheint zuerst in Aegypten der Fall gewesen zu sein, weshalb man den Namen Chemie auch von Chemi, Cham, Chami, womit die Aegypter (nach Plutarch) ihr Land wegen seines schwarzen Erdreichs bezeichneten, ableitet und woher auch der Name Schwarzkunst für Chemie rühren kann.

Der Ausdruck Scientia chimiae wird schon von dem Schriftsteller Maternus zu Anfang des 4. Jahrhunderts gebraucht und Diocletian († 313) soll die Bücher der Aegypter über die Chemie des Goldes und Silbers verbrennen haben lassen.

Ueber die Schicksale der Chemie bis ins achte Jahrhundert wissen wir fast nichts, da nahezu Alles, was in den vorhergehenden Jahrhunderten er-

forscht worden war, bei dem Brande der alexandrinischen Bibliothek (640) verloren ging.

Dann finden wir die Chemie und zwar mit sehr vergrösserten Kenntnissen bei den Arabern, welche 640 Aegypten eroberten und sich vom 8.—11. Jahrhundert in ihrer Heimat und längs der Nordküste von Afrika und während ihrer Herrschaft in Spanien eifrig mit der Wissenschaft, welche die Verwandlung unedler Metalle in edle lehren sollte, beschäftigten. Die Metalle mussten durch ihre Eigenschaften die Aufmerksamkeit von vorn herein in hohem Grade fesseln und so ist es begreiflich, dass die Metallverwandlung, in erster Linie die Erzeugung von Gold, als Hauptaufgabe betrachtet wurde. Die Möglichkeit der Metallverwandlung musste auch, abgesehen von allen theoretischen Speculationen, den mit der Zusammensetzung der Körper nicht Vertrauten bei der Verarbeitung von Erzen ohnehin einleuchten, und in der That reichen die Bemühungen Gold zu machen, bis in das höchste Alterthum zurück.

Die Bezeichnung Alchemie (Al, arab. Artikel) für Chemie rührt ebenfalls von den Arabern her, wird aber vom 17. Jahrhundert an nur noch für die vermeintliche Kunst Gold und Silber aus unedlen Metallen herzustellen gebraucht.

Zu Ende des 8. Jahrhunderts ragt unter den Chemikern der arabische Arzt Geber in Sevilla hervor, welcher die Darstellung vieler Salze, der Schwefelmilch, des Vitriolöls, der Salpetersäure, des Königswassers etc. beschrieb.

Bei den Arabern finden wir zuerst die Anschauung ausgesprochen, dass die Eigenschaften, welche die einzelnen Metalle charakterisiren, bewirkt werden durch den Gehalt der Metalle an gewissen Bestandtheilen. Diese Bestandtheile benannte man nach zwei Körpern, nämlich dem Quecksilber, welches in solchen Metallen vorherrschen sollte, welche Glanz, Beständigkeit und Schmelzbarkeit zeigen, und dem Schwefel, der in solchen Metallen vorherrschen sollte, welche durch das Feuer verändert werden. Die verschiedenen Metalle enthalten alle Quecksilber und Schwefel, aber in verschiedener Menge und in verschiedenen Graden der Reinheit; die Umwandlung eines Metalles in ein anderes beruht nur auf einer Abänderung der Mengenverhältnisse des Schwefels und Quecksilbers und auf dem Grade der Reinheit derselben. Allerdings tritt diese Anschauung sowohl bei den Arabern des achten bis elften Jahrhunderts, als bei den sie aufnehmenden Alchemisten des dreizehnten bis fünfzehnten Jahrhunderts nur in der jener Zeit entsprechenden Weitschweifigkeit und in Vermengung mit den noch immer anerkannten Lehren des Aristoteles in grosser Unklarheit uns entgegen. Weder Schwefel noch Quecksilber gelten daher als eigentliche Elemente, sondern nur als verschiedene Zustände derselben Materie im Sinne des Aristoteles. Während Griechenland und Italien immer mehr in Barbarei versanken, blühte in den arabischen Staaten Kunst und Wissenschaft und nach den Akademien Spaniens kamen Schüler aus ganz Europa. Schon im 13. Jahrhundert finden sich Alchemisten der arabischen Schule im ganzen westlichen Europa.

Bis zum Beginne des 16. Jahrhunderts, bis wohin die Chemie eigentlich nur das eine Ziel der Metallverwandlung verfolgte, treten uns namentlich entgegen der deutsche Dominikanermönch Albertus Magnus (1193—1280), welcher schon die Bereitung des Schiesspulvers deutlich beschrieb, der Franzose Arnold Villanovanus, welcher zuerst chemische Präparate als Heilmittel verwendete, Raymundus Lullus, welcher der Alchemie die spätere phantastische, theosophische Richtung gab, die wir noch bei den Rosenkreuzern vorfinden, Roger Bacon, der Engländer (1214—1294), welcher schon einen Unterschied zwischen praktischer und speculativer Alchemie machte, Basilius Valentinus, welcher ein ebenso klarer Forscher und ge-

schickter Experimentator als Abergläubiger und Phantast war. Letzterer nahm als dritten Bestandtheil, aber nicht nur der Metalle, sondern aller Naturkörper, das Salz an, womit er alles Feuerbeständige, das ein Körper beim Erhitzen zurücklässt, bezeichnete.

Unter den Forschern der vorerwähnten Periode sind ohne Zweifel zahlreiche Männer, welche weit entfernt davon sind, absichtlich täuschen zu wollen, sondern vollkommen von der Möglichkeit unedle Metalle in edle zu verwandeln, durchdrungen sind. Die vor Kurzem (1892) entdeckte Thatsache, dass das Silber in einer zweiten, goldähnlichen Modification existiren kann, berechtigt zu der Annahme, dass auch zu jener Zeit zuweilen diese Verwandlung gelungen ist und die gelbe Modification des Silbers für Gold gehalten wurde.

Ein unwissenschaftlicher Geist kann eigentlich erst in die Alchemie durch das Suchen nach dem „Stein der Weisen," einer Substanz, mit welcher man alle Metalle in Gold verwandeln und alle Krankheiten heilen könne. Im 15., 16. und 17. Jahrhundert beschäftigten sich namentlich Fürsten eifrig mit dem Suchen nach dem „Stein der Weisen". Derartige Versuche führten Johann Friedrich Böttcher (1685—1719) zur Entdeckung des Porzellans. Einer der letzten dieser Adepten genannten Chemiker, der Graf Ruggiero wurde 1709 zu Berlin gehängt. Der Stein der Weisen sollte nicht nur die Kraft haben unedle Metalle in edle zu verwandeln, sondern auch auf den menschlichen Körper stärkend, heilend und verjüngend einwirken, welcher Glaube ohne Zweifel aus falscher Auffassung der bilderreichen Aussprüche älterer Alchemisten entstand, welche die Ansicht, dass der Stein der Weisen ein Heilmittel sei, nicht hatten.

Vom 16. Jahrhundert an wird der Chemie durch den grossen Arzt Paracelsus (1493—1541) eine neue Richtung gegeben, indem sie noch zu Heilzwecken herangezogen wird. Paracelsus sah auch die Thier- und Pflanzenstoffe aus Quecksilber, Schwefel und Salz bestehend an, der menschliche Körper sei nur bei einer bestimmten Zusammensetzung aus diesen drei Körpern gesund und Krankheit beruhe auf abnormer Zusammensetzung, Heilung auf Wiederherstellung der normalen Zusammensetzung.

Der niederländische Arzt von Helmont (1577—1644) war der erste Chemiker, welcher gegen die Lehren des Aristoteles und die Ansichten von Valentinus und Paracelsus auftrat und auch die Existenz verschiedener Luftarten (Gase) nachwies, ohne indess Anerkennung zu finden. Die Lehre des Paracelsus wurde durch die Franzosen Lemery (1645—1715) und Lefèbre, sowie den Engländer Willis erweitert, welche der Anschauung Bahn brachen, dass es 5 Grundbestandtheile gebe, nämlich Geist (Quecksilber), Oel (Schwefel), Salz, Phlegma (Wasser) und Erde. Lemery unterschied zuerst die mineralischen Körper von den pflanzlichen. In der ganzen, das 16. und 17. Jahrhundert umfassenden Periode arbeitete man vorwiegend im Interesse der Heilkunde und kann die Periode als die der medicinischen oder Jatrochemie bezeichnet werden.

Das Bestreben den Stein der Weisen (die grosse Panacee oder das Elixir vitae) zu entdecken, hatte zur Folge, dass viele werthvolle und wirksame Arzneistoffe entdeckt wurden. Aus dieser Zeit sind zu erwähnen die Aerzte Agricola (1490—1555), Libavius († 1616), Glauber (1603—1668) und die Entdecker des Phosphors Brandt und Kunckel (1630—1703).

Im 17. Jahrhundert beginnt mit dem Irländer Boyle (1627—1691) eine neue Periode in der Entwicklung der Chemie, indem er als deren Aufgabe die Erforschung der Natur ohne jede Rücksicht auf die praktische Verwendbarkeit dieser Forschung bezeichnet; derselbe verwirft auch die aristotelische Lehre und die Elemente der Alchemisten und empfiehlt jeden Stoff als Element anzusehen, so lange er durch chemische Mittel nicht weiter

zerlegbar ist; BOYLE wusste sogar, dass Verbrennungen nur bei Anwesenheit von Luft erfolgen, dass dabei ein Theil der Luft verschwindet und dass das Verbrennungsproduct schwerer ist, als der unverbrannte Körper. Trotzdem ferner noch HOOKE 1665 und MAYOW 1669 Theorieen über die Verbrennungserscheinungen aufstellten, welche der Wahrheit näher kamen als später aufgestellte, kam dennoch durch das ganze 18. Jahrhundert eine andere Theorie zur Geltung, welche der kurmainzische Leibarzt BECKER (1635—1682) aufstellte und die von seinem Schüler STAHL (1668—1734), der als königlicher Leibarzt zu Berlin starb, erweitert wurde. Alle brennbaren Körper enthalten nach dieser Theorie einen gleichen, die Brennbarkeit bedingenden Bestandtheil, das Phlogiston, und der Verbrennungsvorgang ist ein Entweichen dieses Bestandtheiles; Metalle sind Verbindungen des Phlogistons mit dem Metallkalk (Metalloxyd), Schwefel eine Verbindung der Schwefelsäure mit dem Phlogiston etc.; die Verbrennungsproducte gehen durch Aufnahme von Phlogiston wieder in brennbare Körper über, z. B. vereinigt sich beim Erhitzen der phlogistonreichen Kohle mit Metallkalken das Phlogiston wieder mit letzteren zu Metall; Körper, welche die Verbrennung anderer Körper lebhaft unterhalten, z. B. Sauerstoff, Braunstein, entziehen diesen brennbaren Körpern das Phlogiston. Die hervorragenden Eigenschaften der Körper werden nach ARISTOTELES durch etwas materiell in ihnen Enthaltenes bedingt und somit galt die Existenz des Phlogistons, der ponderablen Feuermaterie für sicher, obwohl es nicht dargestellt werden konnte. Die Phlogistiker haben keineswegs, wie behauptet worden ist, die Anwendung der Wage vernachlässigt, sie berücksichtigten, wo sie es vermochten, die quantitativen Verhältnisse sehr genau, aber die Gewichtszunahme bei der Verkalkung, deren Kenntnis nach unseren heutigen Anschauungen die Phlogistontheorie ganz unhaltbar erscheinen lässt, war ihnen unerklärlich.

Die Periode der Phlogistiker weist viele ausgezeichnete Chemiker auf, der holländische Arzt BOERHAVE (1668—1738) gab eine Chemie heraus, welche alle bekannten chemischen Thatsachen geordnet umfasste; in Deutschland traten auf der Arzt FRIEDRICH HOFFMANN (1660—1742), ein entschiedener Gegner der Jatrochemie, der Chemiker POTT (1692—1777), der Leibarzt Friedrich d. G. ELLER (1689—1760), der Apotheker NEUMANN (1682—1737), der Entdecker des Rübenzuckers Chemiker MARGGRAF (1709—1782), in Frankreich DUHAMEL (1700—1781), MACQUER (1718—1784), ROUELLE (1718—1779), in Schweden der Begründer der analytischen Chemie, BERGMANN (1735—1784), und SCHEELE (1742—1786), welcher gleichzeitig aber unabhängig von dem Engländer PRIESTLEY (1733—1804) den Sauerstoff auf Grund der Phlogistontheorie entdeckte. Diese Entdeckung ist ein Beweis dafür, dass auch eine Theorie von Nutzen sein kann, welche sich später als unrichtig erweist. SCHEELE betrachtete die Wärme als eine Verbindung von Phlogiston mit dem bei Verbrennungsprocessen verschwindenden Antheil der Luft und suchte nun, indem er der Wärme das Phlogiston durch Braunstein entzog, den unbekannten Bestandtheil der Luft zu erhalten und in der That erhielt er beim Erhitzen von Braunstein den Sauerstoff, der also seiner Meinung nach aus der Wärme abgeschieden wurde.

Der Engländer BLACK (1728—1799) zeigte, dass der Aggregatzustand der Körper nur von dem kleineren oder grösseren Wärmegehalt derselben abhängt, wodurch man die Kenntnis von der Unwägbarkeit der Wärme erlangte. Während man bisher die auf verschiedene Art erhaltenen Gase nur als durch Beimengungen bedingte Modificationen der gewöhnlichen Luft betrachtete, zeigte BLACK, dass es verschiedene Gase gibt. Mit BLACK beginnt die quantitative Chemie, denn er benützte zur Feststellung seiner Schlussfolgerungen die Wage. Mit BLACK beginnt die Periode der pneumatischen Chemie, weil sich von jetzt an die Chemiker vorwiegend mit der Darstellung

und Untersuchung der verschiedenen Luftarten beschäftigen. PRIESTLEY entdeckt den Sauerstoff und Stickstoff und stellt viele Verbindungen in Gasform dar, CAVENDISH (1731—1810) untersucht den Wasserstoff und trägt viel zur Erkenntnis der Natur des Wassers bei, bestimmt genau die quantitare Zusammensetzung der Luft, construirt das Eudiometer etc. Der schwedische Apotheker SCHEELE (1742—1786) stellt ausser dem Sauerstoff, das Chlor und viele organische Verbindungen (Glycerin, Blausäure, Harnsäure etc.) her. Die Chemie war längst nicht mehr die Dienerin der Alchemie oder Medicin, reine oder philosophische Chemie wurde schon scharf von der angewandten oder technischen Chemie unterschieden.

Das neueste Zeitalter der Chemie, das der quantitativen Forschung, beginnt mit dem Franzosen LAVOISIER (1743—1794), indem derselbe zeigte, dass die Wage das wichtigste Instrument der chemischen Forschung ist. Er sah ferner ein, dass die Phlogistontheorie nicht fähig war, die Verbrennungserscheinungen zu erklären und durch eigene Versuche, mehr aber noch durch Benützung der Resultate Anderer, gelang es ihm die richtige Erklärung für Verkalkung, Verbrennung und Athmung als Oxydationsvorgänge zu geben. LAVOISIER sprach auch zuerst bestimmt aus, dass die Materie unzerstörbar sei.

Wenn auch von den hervorragenden Chemikern der Periode nur wenige die Phlogistontheorie aufgaben, so fand LAVOISIER's antiphlogistische Theorie unter der jüngeren Generation doch bald allgemeinen Anklang. GUYTON DE MORVEAU (1737—1816) und LAVOISIER stellten eine den neuen Ansichten entsprechende Nomenklatur auf, welche heute noch zum Theil gebräuchlich ist.

Trotzdem BERGMANN, KIRWAN, PROUST (1755—1826), RICHTER (1762—1807) etc. festgestellt hatten, dass jede bestimmte Verbindung stets eine constante Zusammensetzung hat, und RICHTER das Gesetz der constanten Proportionen, dass sich Elemente nur in bestimmten unabänderlichen Gewichtsverhältnissen verbinden, aufstellte, bestritt der hervorragende Chemiker BERTHOLLET (1748—1822) in seiner Statique chimique die Constanz der chemischen Proportionen. Die Arbeiten von FOURCROY (1755—1809), PROUST (1755—1826), KLAPROTH (1743—1814) und VAUQUELIN (1763—1829), sowie die Entdeckung von GAY-LUSSAC (1778—1850), dass sich auch Gase nach einfachen Volumenverhältnissen verbinden, vernichteten die Ansichten BERTHOLLETS. Der Engländer DALTON (1766—1844) stellte das Gesetz der multiplen Proportionen auf, nämlich, dass sich Elemente in verschiedenen Gewichtsmengen verbinden können, dass aber diese stets ein Vielfaches einer und derselben kleinsten Gewichtsmenge sind. DALTON begnügte sich aber nicht mit der Aufstellung dieser empirischen Regel, sondern gab auch für dieselbe eine Erklärung, durch Aufstellung der Atomtheorie. DEMOCRIT, nach ihm EPICUS und LUCRETIUS hatten schon gelehrt, dass alles Körperliche aus bestimmten kleinen, nicht weiter theilbaren Theilchen bestehe. Diese Ansicht, sowie die, dass chemische Verbindung auf inniger Aneinanderlagerung ungleichartiger Atome bestehe, wurde schon im 17. Jahrhundert ausgesprochen, aber erst DALTON hat die Atomtheorie in dem Sinne geschaffen, wie sie jetzt allgemein Geltung hat. Zur Verbreitung der Atomtheorie trugen namentlich bei die Engländer THOMSEN und WOLLASTON, sowie der grosse schwedische Chemiker BERZELIUS (1779—1848). Der italienische Physiker AVOGADRO stellte 1811 die Theorie auf, dass gleiche Gasvolume eine gleiche Anzahl kleinster Massentheilchen enthalten, fand aber vorläufig keine Beachtung, da man die Begriffe Atom und Molekül noch nicht unterschied.

Die Isolirung des Kaliums und Natriums durch DAVY (1778—1828) mit Hilfe des galvanischen Stromes begründete die nun folgende elektrochemische Richtung. BERZELIUS schuf durch die elektrochemische Theorie ein einheitliches System, das auf alle bekannten Thatsachen anwendbar war. Er nahm

an, dass die Elektricität eine Eigenschaft der Materie ist und in jedem Atom zwei entgegengesetzte Pole vorhanden sind, jedoch die Elektricität des einen Poles stets vorherrscht, so dass die Atome und mithin auch die Elemente elektropositiv oder elektronegativ sind. Durch Anordnung der Elemente erhält man eine Spannungsreihe, in welcher das folgende Element stets mehr positive, aber weniger negative Elektricität enthält, als das vorhergehende; vereinigen sich nun zwei Elemente, so legen sich die Atome mit ihren Polen aneinander, die Elektricitäten vereinigen sich, wobei etwas freie positive oder negative Elektricität übrig bleibt; infolge dessen können sich diese sogenannten Verbindungen erster Ordnung wiederum unter sich zu Verbindungen höherer Ordnung vereinigen etc. Diese Theorie wurde die Grundlage der dualistischen Anschauung, nach welcher jeder zusammengesetzte Körper, welches auch die Anzahl seiner Bestandtheile sei, in einen positiven und negativen Theil zerlegt werden könne. Berzelius führte die noch jetzt gebräuchlichen Symbole für die Elemente und die Formelschreibweise ein. Die 1819 von Dulong und Petit gemachte Entdeckung, dass alle Elementar-Atome im festen Zustande die gleiche Wärmecapacität besitzen, sowie die von Mitscherlich im gleichen Jahre gemachte Entdeckung des Isomorphismus, wonach sich chemisch ähnliche Elemente in vielen Verbindungen im Verhältnisse ihrer Atomgewichte vertreten können, ohne dass sich die Krystallgestalt ändert, gaben der Atomtheorie eine neue Bestätigung und anderseits ein Mittel, die Atomgewichte zu bestimmen oder die auf chemischem Wege festgestellten Atomgewichte zu controliren. Die bisher bekannten organischen Verbindungen schienen dem Gesetze der constanten und multiplen Proportionen nicht zu gehorchen. Erst nach der Ausbildung der organischen Analyse durch Berzelius etc. zeigte sich, dass dies doch der Fall ist.

Berzelius stellte nun im Anschlusse an Lavoisier den Satz auf, dass der Unterschied zwischen organischen und anorganischen Verbindungen darin bestehe, dass in der anorganischen Natur alle oxydirten Körper ein einfaches Radical enthalten, während alle organischen Substanzen Oxyde zusammengesetzter Radicale sind.

Fernerhin betonte Berzelius den schon von Gmelin angegebenen Unterschied, dass man nur anorganische Körper künstlich herstellen könne. Man nahm damals allgemein an, dass organische Körper nur durch die Wirkung der sogenannten Lebenskraft hergestellt werden könnten, dass man die in der Natur vorkommenden organischen Verbindungen zwar in andere organische überführen, aber keine solchen aus den Elementen aufbauen könne.

Aber schon kurz darauf, im Jahre 1828 machte Wöhler (1800—1882) die Beobachtung, dass cyansaures Ammonium, welches als eine anorganische Verbindung galt, sich in den gleich zusammengesetzten Harnstoff verwandelt. Durch die classischen Untersuchungen von Wöhler und von Liebig (1803—1873), dem Begründer der physiologischen und landwirthschaftlichen Chemie, über das Radical der Benzoësäure (1832) wurde die Radicaltheorie vollkommener ausgebildet. Radical nennt man nun eine Atomgruppe, welche als nicht wechselnder Bestandtheil in einer Reihe von Verbindungen auftritt, sich wie ein Element mit anderen Elementen verbindet, in diesen Verbindungen sich ersetzen lässt durch andere einfache Körper und ohne Zersetzung übertragbar ist in andere Verbindungen. Die Entdeckung des Dimorphismus, der Isomerie, Metamerie und Polymerie regte zu weiteren Studien über die Constitution der Körper an. Eine ganz andere Richtung gewann aber die organische Chemie durch die Entdeckung der Substitutionsprocesse, welche besonders durch Dumas, Peligot, Regnault, Malaguti und Laurent verfolgt wurden; letzterer knüpfte daran 1836 seine Kerntheorie, welche Gmelin seinem vielverbreiteten Handbuch zu Grunde legte. Aeusserst fruchtbar wurden dann die Arbeiten Graham's über die Phosphorsäure und Liebig's über die mehr-

basischen Säuren überhaupt. Die Ansichten, welche Liebig bei dieser Gelegenheit aussprach, führten von den bisherigen Vorstellungen über das Radical weit ab und verhalfen Dumas, welcher inzwischen die Chloressigsäure entdeckt hatte, zur Begründung seiner Typentheorie (1839), welche als weitere Entwicklung seiner früheren Ansichten über die Substitutionserscheinungen zu betrachten ist. Diese Theorie führte aber nothwendig von der dualistischen Theorie hinweg zu einer unitaren Betrachtungsweise. Die Eigenschaften der Körper erscheinen weit mehr durch die Lagerung der Atome als durch deren Natur bedingt und somit ist die elektrochemische Theorie fernerhin unhaltbar. Schon die Vertretbarkeit des positiven Wasserstoffes durch das negative Chlor war geeignet, ihre Fundamente zu erschüttern. Die Typentheorie gelangte aber erst zu allgemeinerer Anerkennung nachdem sie mit der Radicaltheorie verschmolzen war, d. h. nachdem man die Radicale in die Typen eingeführt hatte. Dies konnte aber nur geschehen, wenn man die Radicale als veränderlich betrachtete und zu solcher Anschauung führten die Arbeiten von Dumas, Laurent und besonders von Gerhardt, welcher die Theorie der Reste und der gepaarten Verbindungen aufstellte. Laurent und Gerhardt veranlassten ferner eine Revision der Atomgewichte und Ersterer unterschied in scharfer Weise Atom, Molekül und Aequivalent. Die Avogadrosche Hypothese (S. 7) kam damit wieder zur Geltung und folgerichtig betrachtete Laurent die Moleküle der einfachen Körper als aus mindestens 2 Atomen zusammengesetzt. Laurent und Gerhardt forderten, dass die Formeln der Körper vergleichbare Mengen darstellen sollten, aber noch fehlten eine Reihe von Thatsachen, welche ihren Ideen zu allgemeiner Anerkennung verhelfen mussten und gerade um diese Zeit neigte man sich unter Gmelin's Führung dem älteren Atombegriff (dem Aequivalent) zu und brauchte denselben im Sinne von Verbindungsgewicht. Erst Williamsons Arbeiten über die Aetherbildung lehrten die Feststellung der Molekulargrössen durch chemische Reactionen und nun bildet sich durch Combination der neueren Radical- oder Resttheorie mit Dumas Typentheorie die Gerhardt'sche Typentheorie (1848). Wesentliche Förderung fand die Lehre namentlich auch durch die Untersuchungen von Wurtz und A. W. Hofmann über die organischen Basen. In die Typen Dumas waren jetzt Radicale eingeführt und als Radicale galten Reste von Verbindungen, Atomgruppen, die sich bei gewissen Reactionen unzersetzt aus einer Substanz in eine andere übertragen liessen. Gerhardt wollte aber mit seinen Formeln durchaus nicht die wahre Constitution der Körper ausdrücken, sondern nur deren chemisches Verhalten, die Beziehungen zu anderen Verbindungen etc. Gerhardt hatte 4 Typen: Wasserstoff, Chlorwasserstoff, Wasser und Ammoniak angenommen, Kekulé führte die gemischten Typen ein und gab dadurch dem Gerhardt'schen System die einheitliche Gestalt, in welcher es mehrere Jahre die organische Chemie beherrscht hat. Nach dieser Theorie erscheinen alle chemischen Verbindungen als Wasserstoffverbindungen, in denen der Wasserstoff ganz oder theilweise durch Radicale ersetzt ist, z. B.

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}NO_2\\K\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$
	Kaliumoxyd.	Kaliumnitrat.	Alkohol.	Aether.	Aethylacetat.

Ein weiterer Fortschritt wurde dann durch die Entwickelung der Ideen über die Atomigkeit angebahnt, indem man erkannte, dass die Atome nicht äquivalent, sondern verschiedenwerthig sind und so gelangte man zur Atomicitätstheorie, welche zur Bestimmung der rationellen Constitution, wie wir sie heute verstehen, angeregt hat. Von fundamentaler Bedeutung war dabei Kekulé's Abhandlung (1858), in welcher er die Vieratomigkeit des Kohlenstoffes nachweist und zugleich zeigt, dass man die Existenz der grossen Anzahl von Kohlenstoffverbindungen nur dadurch erklären kann, dass man annimmt, die Kohlen-

stoffatome hätten die Eigenschaft, sich miteinander selbst zu verbinden. In den Verbindungen der sogenannten Fettkörperreihe sind die Kohlenstoffatome als offene Ketten angeordnet, in den aromatischen Verbindungen sind diese Ketten ringförmig geschlossen. Seitdem man die neuen Ideen auch auf die anorganische Chemie anwandte, kam wieder eine einheitliche Verfassung in die Chemie.

Nach den heutigen Anschauungen gibt es keinen Gegensatz zwischen organischen und anorganischen Verbindungen, sondern man betrachtet die Kohlenstoffverbindungen nur deshalb gesondert unter dem Namen organische Chemie, weil die grosse Anzahl und die besondere Wichtigkeit derselben ein specielles Kennenlernen nöthig erscheinen lässt.

Die Untersuchungen, welche die Aufklärung der Constitution der organischen Verbindungen bezweckten, haben nicht nur eine Fülle theoretisch interessanter Thatsachen zu Tage gefördert, sondern auch zur Hebung der chemischen Industrie, namentlich der Farbenindustrie beigetragen. Aber auch das Gebiet der Medicin verdankt eine Reihe von wichtigen Heilmitteln, welche ausschliesslich auf synthetischem Wege erhalten werden können, diesen Arbeiten. Während man bis vor einigen Decennien sich darauf beschränkte, aus den Drogen die wirksamen Bestandtheile in chemischer Reinheit zu isoliren, gelangte man bei dem Bestreben solche Stoffe, vor allem die Alkaloïde, unabhängig von der Productionskraft der Pflanzen, künstlich herzustellen, zu einer ganzen Reihe von antipyretischen Mitteln, so zum Chinolin, Kairin, Thallin, Antifebrin, Antipyrin etc. Indigo und Krappfarbstoff sind künstlich hergestellt worden, ebenso verschiedene Zuckerarten und Alkaloïde, aber noch sind von den in der Natur vorkommenden Verbindungen ganze Gruppen ihrer Constitution noch ziemlich unaufgeklärt, so z. B. die wichtigsten Stoffe des Thier- und Pflanzenkörpers, die Eiweissstoffe.

Aber wir sind vollauf zur Annahme berechtigt, dass auch die Bauart der complicirtesten Verbindungen, welche in der Natur vorkommen, erschlossen werden kann und dass es dann auch gelingen wird, dieselben künstlich darzustellen. Die organische Chemie hat in den letzten Decennien solche Fortschritte gemacht, dass die bisherige Structurtheorie nicht mehr genügt alle Isomerieerscheinungen zu erklären und hierzu eine theilweise Neugestaltung der Theorie nöthig ist, welche auf der Annahme beruht, dass die Atome im Moleküle einer Verbindung eine bestimmte Lagerung im Raume besitzen. (Stereochemische Theorie begründet von Van t'Hoff & Wislicenius.)

Die Anschauungen, dass die chemischen Vorgänge durch eine in den Atomen vorhandene Anziehungskraft (Affinitätskraft oder chemische Verwandtschaft) bewirkt werden, haben an Geltung verloren und man betrachtet sowohl die Atome, wie die aus ihnen gebildeten Moleküle als lebhaft bewegte Massentheilchen, deren Beziehungen zu einander namentlich durch die Grösse und Form ihrer Bewegungen bestimmt werden (Kinetische Theorie).

Zahlreiche Arbeiten sind in der neueren Zeit ausgeführt worden, um den Zusammenhang zwischen den physikalischen Beziehungen und der Zusammensetzung chemischer Verbindungen zu ermitteln, und auch die Beziehungen der physiologischen Eigenschaften der Körper zu deren chemischem Aufbau werden jetzt studirt und versprechen wichtige Resultate für die Heilkunde. Grosse Fortschritte für letztere bedeutet die Entdeckung der giftigen Stoffwechselproducte der Bacterien, welche schon theilweise als Heilmittel und diagnostische Mittel Verwendung finden.

Die Ausbildung der Spectralanalyse durch Kirchhoff und Bunsen hat seit dem Jahre 1861 zur Entdeckung verschiedener Elemente geführt und ermöglicht die Ermittelung der in der Sonne und den Fixsternen enthaltenen Elemente; die Aufstellung des periodischen Gesetzes durch Mendelejeff und Lothar Meyer, durch welches die Abhängigkeit der Eigenschaften der

Elemente von ihren Atomgewichten zum Ausdruck gebracht wird, ermöglicht es, aus den Lücken, welche sich bei dieser systematischen Anordnung der Elemente, noch vorfinden, die Anzahl der noch zu entdeckenden Elemente sowie, deren Eigenschaften vorher festzustellen, die Ausbildung des Theiles der physikalischen Chemie, welche sich mit den durch chemische Vorgänge bedingten Wärmeerscheinungen beschäftigt (die Thermochemie), gewinnt immer grössere Bedeutung für die theoretische Chemie, die Lehre von der Dissociation erklärt viele scheinbar im Widerspruche zu einander stehende chemische Vorgänge, zahlreiche Verbesserungen der analytischen Methoden und neue Methoden der Molekulargewichtsbestimmung unterstützen die chemische Forschung und es ist vorläufig an keinen Stillstand der Entwicklung der chemischen Wissenschaft zu denken, welche schon jetzt so mächtig ist, dass es selbst dem Fachmanne schwer ist, derselben auf allen ihren Gebieten zu folgen.

C. ARNOLD.

Allgemeine Chemie.

Als Erscheinung bezeichnet man bekanntlich das Wahrnehmbarwerden einer Veränderung. Die Veränderungen, die wir an Körpern wahrnehmen können, sind zweierlei Art: solche, die nur einzelne Eigenschaften betreffen, ohne das Wesen des Körpers selbst zu tangiren, und die mit dem Aufhören der veranlassenden Ursache verschwinden, so dass der Körper alle seine früheren Eigenschaften wieder annimmt, und solche, die eine wesentliche Veränderung des betroffenen Körpers hervorbringen und auch dann noch bestehen bleiben, wenn die auslösende Ursache längst zu wirken aufgehört hat. Erstere, die vorübergehenden, unwesentlichen Veränderungen heissen physikalische, letztere, die bleibenden, wesentlichen Veränderungen werden als chemische bezeichnet. — Allerdings ist eine scharfe Grenze zwischen chemischen und physikalischen Veränderungen ebenso wenig zu ziehen, als beispielsweise zwischen Thieren und Pflanzen, aber man bezeichnet im allgemeinen als chemische Vorgänge diejenigen, bei welchen die stoffliche Zusammensetzung der Körper eine wesentliche und nachhaltige Veränderung erfährt. — Jener Theil der Naturwissenschaften, der sich mit der Erforschung der Gesetze chemischer Erscheinungen beschäftigt, heisst Chemie. — Begreiflicherweise ist zum Studium der Veränderungen eine vorherige Kenntnis der unveränderten Eigenschaften nothwendig, und es gehört somit die Beschreibung der stofflichen Eigenschaften der Körper ebenfalls ins Gebiet der Chemie.

Eine der ersten und wichtigsten Fragen, die den Chemiker somit beschäftigen muss, ist die über das Wesen des Substrates der Körperlichkeit, über die Constitution der Materie. — Bekanntlich haben schon die alten Philosophen angenommen, dass die Materie nicht continuirlich den Raum erfülle, sondern aus kleinsten, discreten, durch Zwischenräume von einander getrennten Theilchen bestehe, denen die allgemeinen Merkmale der Körperlichkeit, Raumerfüllung und Schwere, zukommen müssen. Diese kleinsten Theilchen, die nicht weiter zerlegbar sind, ohne die Individualität des Körpers zu zerstören, heissen Moleküle (molecula = kleine Masse). — Wir kennen nun Körper, deren Moleküle unter einander alle gleichartig sind, und solche, bei denen dies nicht der Fall ist. Letztere heissen wir Gemische. Daraus, dass das Molekül den kleinst möglichen Theil einer stofflichen Individualität darstellt, folgt nicht, dass dasselbe überhaupt untheilbar sei; nur wird, wenn eine weitere Theilung möglich ist, die stoffliche Individualität zerstört, es entstehen bei einer derartigen Theilung andere Substanzen, mit anderen charakteristischen Eigenschaften, als sie dem urspünglichen Körper zukamen. Wenn ich beispielsweise ein Molekül der stofflichen Individualität Quecksilberoxyd weiter zu theilen versuche, so gelingt dies nur in der Art, dass die entstehenden Theile kein Quecksilberoxyd mehr sind, es treten neue Körper, nämlich metallisches Quecksilber und elementarer Sauerstoff auf, die in allen Eigen-

schaften von dem ursprünglichen Quecksilberoxyd wesentlich verschieden sind. — Auf dem Wege fortgesetzter Theilung gelangt man schliesslich zu kleinsten Theilchen, die weder unter Erhaltung, noch unter Zerstörung der stofflichen Individualität weiter theilbar sind, die sich als absolut untheilbar erweisen; man bezeichnet diese Theilchen als Atome; auch sie sind noch mit Schwere und Raumerfüllung begabt. — Die Atome derselben Art besitzen alle ein gleiches Gewicht, welches für sie charakteristisch ist. — Die Bestimmung des absoluten Gewichtes der Atome ist bisher noch nicht mit genügender Genauigkeit auszuführen gewesen, um die erhaltenen Zahlen für wissenschaftliche Zwecke zu verwenden; dagegen ist mit grosser Sicherheit das relative Verhältnis einzelner Atomgewichte bestimmt worden; man nennt herkömmlich die auf das Wasserstoffatom als Einheit bezogenen Verhältniszahlen die Atomgewichte.

Durch vielfache Untersuchungen wurde festgestellt, dass es nur eine verhältnismässig geringe Zahl unter einander verschiedener Atomarten gebe; man hat bis jetzt blos etwa 70 derselben nachgewiesen und hat gezeigt, dass alle bis jetzt bekannten Körper, u. zw. nicht blos die irdischen, sondern auch die Himmelskörper aus solchen Atomen in den verschiedenartigsten Zusammenstellungen bestehen.

Es verbinden sich zunächst die Atome zu Molekülen und diese zu den uns umgebenden Körpern. — Vereinigen sich lauter gleichartige Atome zu einem Molekül und lauter solche so entstandene Moleküle zu einem Körper, so erhalten wir sogenannte Elemente (Grundstoffe, Urstoffe), die dadurch charakterisirt sind, dass wir aus denselben nichts abzuscheiden vermögen, was von dem ursprünglichen Körper wesentlich verschieden wäre. — So vielerlei Arten von Atomen es gibt, so vielerlei Elemente gibt es. — Vereinigen sich ungleichartige Atome zu einem Molekül und lauter solche untereinander gleichartige Moleküle zu einem Körper, so heisst der Körper eine Verbindung, vereinigen sich endlich verschiedenartige Moleküle zu einem Ganzen, so entsteht ein Gemisch. — Gemisch und Verbindung haben miteinander gemeinsam, dass sich aus ihnen Substanzen abscheiden lassen, die von dem ursprünglichen Körper verschieden sind. Sie unterscheiden sich von einander aber in Bezug auf Entstehung, Eigenschaften und Trennungsfähigkeit in folgender Weise: 1. Gemische lassen sich aus beliebigen, nach Willkür veränderlichen Gewichtsmengen der zu mischenden Körper herstellen, Verbindungen entstehen nur nach ganz bestimmten, unabänderlichen Gewichtsmengen. — 2. Im Gemisch sind die Eigenschaften der in denselben enthaltenen Bestandtheile leicht erkennbar; in der chemischen Verbindung ist dies nicht der Fall, es ist ein neuer Körper mit ganz neuen Eigenschaften entstanden; so lassen sich noch in der innigsten Mischung von Schwefel und Eisen mit Hilfe einer guten Lupe die gelben Schwefel- und die grauen Eisentheilchen neben einander erkennen, in der Verbindung Schwefeleisen hat man eine homogene braune Masse vor sich, in der auch bei der stärksten Vergrösserung keine ungleichartigen Theilchen wahrnehmbar sind. — 3. Im Gemisch lassen sich die Bestandtheile auf mechanischem Wege trennen (z. B. Schwefel von Eisen durch Schlämmen mit Wasser), in der Verbindung nicht. — Gemische und Verbindungen führen den gemeinsamen Namen zusammengesetzte Körper.

Auf Grund der obigen Ausführungen lässt sich die Aufgabe der Chemie dahin bestimmen, dass sie die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Körperclassen auf Grund der oben entwickelten Anschauungen über die räumliche Constitution der Materie zu erklären habe. — Ehe wir jedoch die allgemeinen Gesichtspunkte betrachten, von denen eine solche Erklärung in jedem speciellen Falle auszugehen hat, wollen wir uns kurz mit der schriftlichen Ausdrucksweise für chemische Vorgänge bekannt machen.

Chemische Symbole. — Für gewisse Substanzen waren schon zur Zeit der Alchymie sogenannte Symbole in Gebrauch, die dann auch von den späteren Chemikern übernommen wurden; so bezeichnete man Sauerstoff mit ◯, Wasserstoff mit ⊙, Stickstoff mit ⦶ u. s. w. Berzelius machte 1818 den Vorschlag, zur Bezeichnung der Elemente die Anfangsbuchstaben des lateinischen, resp. griechischen Namens zu verwenden, so dass Wasserstoff (Hydrogenium) mit H, Stickstoff (Nitrogenium) mit N u. s. w. bezeichnet werde; wenn mehrere Elemente gleiche Anfangsbuchstaben besitzen, so ist noch der nächste charakteristische Buchstabe hinzusetzen; z. B. Schwefel (Sulfur) = S, Strontium = Sr, Selen = Se etc. — Von besonderer Wichtigkeit wurde dieser Vorschlag dadurch, dass er es ermöglichte, auch Verbindungen zu bezeichnen u. zw. nicht blos ihre qualitative, sondern auch ihre quantitative Zusammensetzung symbolisch auszudrücken. — Zu diesem Zwecke brauchte man blos anzunehmen, dass z. B. H nicht nur das Zeichen für Wasserstoff überhaupt, sondern für die kleinste denkbare Menge, für ein Atom Wasserstoff darstelle; ebenso bedeutet O ein Atom Sauerstoff, N ein Atom Stickstoff etc. Da nach dem Obigen jedes Atom sein für dasselbe charakteristische Gewicht besitzt, so erinnert das Symbol auch gleichzeitig an das Atomgewicht und wenn man das Wasserstoffatom als Vergleichseinheit betrachtet, was man durch H=1 bezeichnet, so kann das Symbol dazu dienen, jene Zahl zu bezeichnen, die angibt, um wie vielmal schwerer das Atom des betreffenden Elementes ist, als ein Atom Wasserstoff; so bedeutet O stets 16 Gewichtstheile Sauerstoff, N immer 14 Gewichtstheile Stickstoff — vorausgesetzt natürlich, dass H einen Gewichtstheil Wasserstoff bedeutet.

In der folgenden Tabelle sind die Namen der bis jetzt bekannten Elemente sammt ihren chemischen Symbolen und Atomgewichten angegeben.

Tabelle der 69 Elemente mit ihren Symbolen und den Atom- oder Verbindungsgewichten.

Name	Zeichen	Atom-gewichte	Name	Zeichen	Atom-gewichte
Aluminium	Al	27	Kobalt (Cobaltum)	Co	58,6
Antimon (Stibium) .	Sb	119,6	Kohlenstoff		
Arsen	As	75	(Carboneum) .	C	12
Baryum	Ba	137	Kupfer (Cuprum) .	Cu	63,8
Beryllium	Be	9	Lanthan	La	138
Blei (Plumbum) . .	Pb	206,4	Lithium	Li	7
Bor	B	11	Magnesium	Mg	24,3
Brom	Br	80	Mangan	Mn	54,8
Cadmium	Cd	111,7	Molybdän	Mo	95,8
Caesium	Cs	132,7	Natrium	Na	23
Calcium	Ca	40	Nickel	Ni	58,6
Cerium	Ce	140	Niobium	Nb	93,7
Chlor.	Cl	35,4	Osmium	Os	190,3
Chrom	Cr	52,0	Palladium	Pd	106,2
Didym	Di	142	Phosphor	P	31
Eisen (Ferrum) . .	Fe	56	Platin	Pt	194,3
Erbium.	E	166	Quecksilber		
Fluor	F od. Fl	19	(Hydrargyrum) .	Hg	199,8
Gallium	Ga	70	Rhodium	Rh	102,7
Germanium	Ge	72,3	Rubidium	Rb	85,2
Gold (Aurum) . . .	Au	196,7	Ruthenium	Ru	101,4
Indium	In	113,6	Samarium	Sa	150
Jod	J	126,6	Sauerstoff		
Iridium.	Jr	192,5	(Oxygenium) .	O	16
Kalium	K	39	Scandium.	Sc	44

Name	Zeichen	Atom-gewichte	Name	Zeichen	Atom-gewichte
Schwefel (Sulfur) .	S	32	Titan	Ti	48
Selen	Se	79	Uran	U	239,8
Silber (Argentum) .	Ag	107,7	Vanadin	V	51,3
Silicium	Si	28,3	Wasserstoff (Hydrogenium) .	H	1
Stickstoff (Nitrogenium .	N	14	Wismut (Bismutum)	Bi	208,4
Strontium	Sr	87,3	Wolfram	W	183,6
Tantal	Ta	182	Ytterbium	Yt	172,6
Tellur	Te	125	Yttrium	Y	89
Terbium	Tb	160	Zink	Zn	65
Thallium	Tl	203,6	Zinn (Stannum) . .	Sn	118,8
Thorium	Th	231,8	Zirkonium	Zr	90,4

Chemische Formeln und chemische Gleichungen. Will man mit Hilfe obiger Symbole eine chemische Verbindung bezeichnen, so braucht man blos die Symbole für die Elemente ohne jedes weitere Verbindungszeichen nebeneinander zu stellen; einen derartigen schriftlichen Ausdruck für eine Verbindung nennt man eine Formel. SFe z. B. ist die Formel für Schwefeleisen; dieselbe besagt aber nicht blos, dass die bezeichnete Verbindung aus Schwefel und Eisen zusammengesetzt sei, sondern in Uebereinstimmung mit der oben geschilderten Bedeutung der Symbole bezeichnet SFe jene Menge Schwefeleisen, die durch Vereinigung eines Atomes Schwefel und eines Atomes Eisen entstanden ist, ein Molekül dieser Verbindung; so wie S 32 Gewichtstheile Schwefel und Fe 56 Gewichtstheile Eisen bedeutet, so bedeutet SFe $32 + 56 = 88$ Gewichtstheile Schwefeleisen, natürlich wieder nur unter der stillschweigenden Voraussetzung, dass H einen Gewichtstheil Wasserstoff bedeutet. — Man nennt die Summe der Atomgewichte der in einem Molekül enthaltenen Atome das Molekulargewicht. Es ist dies also jene Zahl, die angibt, wie vielmal schwerer ein Molekül der Verbindung ist, als ein Atom Wasserstoff. — Häufig kommt es vor, dass sich von ein und derselben Atomart mehrere im Molekül einer Verbindung finden; um dies zu bezeichnen, setzt man unten zum Symbol des Elementes einen Zahlenindex: H_2SO_4 stellt also ein Molekül vor, das zwei Atome Wasserstoff, ein Atom Schwefel und 4 Atome Sauerstoff enthält. — Um die Einwirkung verschiedener Körper auf einander auszudrücken, bedient man sich einer Gleichung; links vom Gleichheitszeichen stehen die aufeinander wirkenden Körper, rechts das oder die neuentstandenen Producte. — Eine chemische Gleichung muss arithmetisch richtig sein. Ihre quantitative Bedeutung ergibt sich aus dem über Symbole und Formeln Gesagten von selbst. Die Gleichung $S + Fe = S\ Fe$ heisst also, dass sich ein Atom (32 Gewichtstheile) Schwefel und ein Atom (56 Gewichtstheile) Eisen zu einem Molekül (88 Gewichtstheile) Schwefeleisen verbinden. — $H_2O = 2\ H + O$ bedeutet, dass aus einem Molekül (18 Gewichtstheile) Wasser durch Zersetzung 2 Atome (2 Gewichtstheile) Wasserstoff und ein Atom (16 Gewichtstheile) Sauerstoff erhalten werden. — Um zu bezeichnen, dass mehr als ein Molekül des einen oder anderen Körpers zur Wirkung kommt oder entsteht, setzt man der Formel eine Zahl vor: $2\ Cl\ Na + SO_4\ H_2 = SO_4\ Na_2 + 2\ ClH$.

Mit Hilfe der Symbole, Formeln und Gleichungen lassen sich alle chemischen Vorgänge, soweit sie die stofflichen Veränderungen betreffen, übersichtlich und unzweideutig darstellen — die neben den stofflichen Veränderungen einhergehenden Energieänderungen, deren Erforschung sich nament-

lich die „neuere physikalische Chemie“ zur Aufgabe gemacht hat, sind bei dieser Darstellungsweise nicht berücksichtigt.

Chemische Vorgänge. Nach dem bereits früher Gesagten nennen wir einen chemischen Vorgang einen solchen, bei dem eine wesentliche Veränderung der davon betroffenen Körper stattfindet; eine solche wesentliche Veränderung kann nur bewirkt werden durch Zugabe oder Wegnahme von gewissen Bestandtheilen, oder dadurch, dass ein Bestandtheil einer Verbindung durch einen andern ersetzt wird. — Vereinigen sich zwei oder mehrere Körper zu einer neuen Substanz, so heisst dieser Vorgang eine Synthese: Schwefel und Eisen vereinigen sich zu Schwefeleisen, Salzsäure und Ammoniak vereinigen sich zu Chlorammonium. — Bei einer Synthese wiegt das entstandene Reactionsproduct soviel, als die Einzelbestandtheile zusammen genommen. — Wird hingegen ein zusammengesetzter Körper in einfachere Bestandtheile gespalten, so heisst dieser Vorgang eine Analyse; je nach dem spaltenden Agens (Wärme, Elektricität etc.) gibt man dem analytischen Vorgang verschiedene Namen (Thermolyse, Elektrolyse u. s. w.). — Als eine besondere Art von Reactionen pflegt man ferners die Substitutionen aufzufassen. Man versteht darunter jene Vorgänge, deren Endergebnis darin besteht, dass ein Bestandtheil einer Verbindung ausgeschieden und durch einen neu eingetretenen ersetzt, substituirt erscheint. Lässt man z. B. Zink auf Schwefelsäure wirken, so wird der Wasserstoff der Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und Zink tritt an seine Stelle: $SO_4H_2 + Zn = SO_4 Zn + H_2$. — Häufig kommt es vor, dass sich einzelne Bestandtheile zweier auf einander wirkenden Verbindungen wechselseitig ersetzen; so wird bei der Einwirkung von Jodkalium auf Quecksilberchlorid ($HgCl_2$) das in letzterem enthaltene Chlor durch Jod und vice versa das Jod des ersteren durch Chlor ersetzt: $HgCl_2 + 2JK = HgJ_2 + 2ClK$. — Man nennt derartige Vorgänge doppelte Umsetzungen, wohl auch Wechselzersetzung. — In neuerer Zeit tritt das Bestreben wieder hervor, die Substitutionen und Wechselzersetzungen durch eine Aufeinanderfolge von Analyse und Synthese zu erklären, so dass diese beiden Vorgänge das ganze Gebiet chemischer Erscheinungen einschliessen würden.

Allgemeine Gesetze der Chemie. Mit Hilfe der atomistischen Anschauungen lassen sich einige Gesetze, die auf inductivem, experimentellem Wege gefunden wurden, durch deductive Speculationen ableiten. — Zu diesen gehört zunächst das Gesetz von der Erhaltung der Materie, das zuerst von A. L. Lavoisier aufgestellt wurde. — Dasselbe besagt, dass Materie weder zerstört, noch erzeugt werden könne, sondern nur durch verschiedenartige Anordnung der einzelnen Theilchen Umwandlungen erleidet. — Wenn sich die stofflichen Veränderungen, wie dies die atomistische Hypothese fordert, an den kleinsten Körpertheilchen, an den Atomen vollziehen, so können diese Veränderungen, wegen der Untheilbarkeit der Atome nur darin bestehen, dass letztere eine andere gegenseitige Lage annehmen; eine Aenderung des Gewichtes der einzelnen Atome kann dabei nicht stattfinden, folglich auch nicht eine Aenderung der Gewichtssumme aller in Wirksamkeit tretenden Atome, d. h. das Gesammtgewicht der entstandenen Producte muss gleich sein dem Gesammtgewicht der aufeinander wirkenden Substanzen; die Reactionsproducte müssen genau so viel wiegen, wie die zur Reaction gekommenen Körper. — Dieser Satz ist nur ein anderer Ausdruck des Gesetzes von der Erhaltung der Materie. Er wurde durch zahlreiche genaue Versuche bestätigt — auch in jenen Fällen, die auf den ersten Blick diesem Gesetze zu widersprechen scheinen. — Dieses Gesetz, das sich auch in der Form aussprechen lässt: Die Masse des Weltalls ist eine constante Grösse, ist das Grundprincip der wissenschaftlichen Chemie und für sie von derselben Bedeutung, wie der correspondirende Satz über die Erhaltung der Kraft für die Physik. — Ein weiteres Gesetz, das sich ebenfalls aus der Atomhypothese ableiten

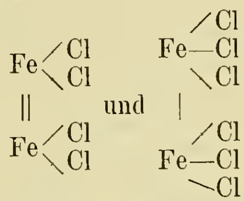
lässt, ist das auch auf experimentellem Wege ermittelte Gesetz der constanten und multiplen Proportionen. Da die Atome untheilbar und als solche unveränderlich sind, so lassen sich zu einem Molekül immer nur eine ganze Anzahl von Atomen vereinigen und diese Atome müssen auch im Molekül die für sie charakteristischen Eigenschaften, also auch ihr Atomgewicht beibehalten. Es können sich also 1, 2 . . . n Atome a mit dem Atomgewicht x mit 1, 2 . . . m Atomen b mit dem Atomgewicht y zu Molekülen vereinigen; selbstverständlich wird ein Molekül, das etwa 2 Atome des Elementes *a* auf 1 Atom des Elementes *b* enthält, andere Eigenschaften haben, als eines das 2 Atome *a* und 3 Atome b enthält; ebenso selbstverständlich enthält das erstere 2 x Gewichtstheile des Bestandtheiles a auf y Gewichtstheile b, das andere 2 x Theile a auf 3 y Theile b. Aber es werden alle Moleküle der ersten Art dasselbe Gewichtsverhältnis (2 x : y), andererseits alle Moleküle der zweiten Art ein für sie constantes, aber vom ersten verschiedenes Gewichtsverhältnis (2 x : 3 y) der Bestandtheile a und b aufweisen. Die beiden hier betrachteten Gewichtsverhältnisse stehen aber zu einander in dem einfachen Verhältnis, dass das zweite ein Multiplum des ersten ist, wie sich ja übrigens aus ihrer Bildungsweise von selbst ergibt. — Aus dieser Betrachtung folgt zunächst, dass sich die Atome immer nur in solchen Gewichtsmengen verbinden können, die entweder gleich dem Atomgewicht oder Multipla desselben mit ganzen Zahlen sind, ferners dass sich die Atome zu einer bestimmten Art von Molekülen stets nur in einem, bestimmten Verhältnis verbinden. — Nach der Definition der Verbindungen als Substanzen, die lauter gleichartige Moleküle enthalten, ergibt sich dann: 1. Elemente vereinigen sich zu einer Verbindung nur in ganz bestimmten, unabänderlichen Gewichtsverhältnissen, die zu den Atomgewichten in der einfachen Beziehung stehen, dass sie ihnen entweder gleich, oder Multipla derselben nach ganzen Zahlen sind (Gesetz der constanten Proportionen). 2. Wenn sich Elemente in mehr als einem Gewichtsverhältnis mit einander verbinden, so sind die Gewichtsmengen, in denen sie sich vereinigen, stets Multipla oder Submultipla nach ganzen Zahlen in Bezug auf irgend eine beliebige Verbindung derselben Elemente (Gesetz der multiplen Proportionen). So vereinigen sich z. B. stets nur 35·4 Th. Chlor mit 23 Thln. Natrium zu Kochsalz, nur 28 Thl. Stickstoff mit 16 Thln. Sauerstoff zu Stickoxydul (N_2O); allerdings verbinden sich Stickstoff und Sauerstoff auch noch in anderen Verhältnissen miteinander, aber es entstehen andere Körper dabei, und diese Verhältnisse lassen sich als Multipla von 28 : 16 darstellen; so gibt es eine Verbindung von 28 Stickstoff mit 2×16 Sauerstoff (Stickoxyd), eine solche von 28 N mit 3×16 O u. s. w.

Das Gesetz von Avogadro und die kinetische Gastheorie. Es ist bekannt, dass bei allen Gasen gleichmässig durch eine Temperaturerhöhung um 1° C. eine Volumzunahme um $^1/_{273}$ des ursprünglichen Volums erfolgt; ferners, dass das Volum der Gase umgekehrt proportional dem auf ihnen lastenden Druck ist. — Aus diesen bei allen Gasen zu beobachtenden Regelmässigkeiten leitete Avogadro die Folgerung ab, dass gleiche Volume beliebiger Gase bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gleich viel Moleküle enthalten. — Nach der neuern kinetischen Gastheorie nun durcheilen die Gasmoleküle, eines unabhängig vom anderen, mit gleichförmiger Geschwindigkeit geradlinig den Raum, bis sie mit anderen Molekülen oder mit einer festen Wand zusammenstossen; bei diesem Zusammenstoss verhalten sich die Gasmoleküle nahezu so, wie vollkommen elastische Körper; der sogenannte Gasdruck wird durch die Summe aller zur selben Zeit erfolgenden Molekularstösse gegen die Wand bedingt. Die Wucht des einzelnen Molekularstosses nun ist bedingt durch die lebendige Kraft des Moleküls, die bekanntlich der Masse (M) und dem Quadrat der Geschwindigkeit (v) direct proportional ist. Selbstverständlich ist der Gasdruck der Anzahl der stossen-

den Moleküle ebenfalls proportional, so dass der Gasdruck, den n homogene Moleküle von der Masse M und der Geschwindigkeit v ausüben, durch die Formel $Kn\,Mv^2$ gegeben ist, wobei K eine Proportionalitäts-Constante bedeutet, die zufolge einer Berechnung, deren Wiedergabe hier zu weit führen würde, gleich ist $^1/_3$. Jedenfalls aber muss, wenn der Gasdruck, den zwei verschiedene Gase mit den Molecularmassen M und M', den Geschwindigkeiten v und v', und der Molekülzahl n und n' ausüben, der gleiche ist, auch $n\,M\,v^2 = n'\,M'\,v'^2$ sein. Bei der Mischung zweier Gase von gleichem Druck und gleicher Temperatur findet nun, sofern die Gase nicht chemisch aufeinander wirken, eine Temperatur- oder Druckänderung nicht statt. — Unter der Annahme von gleichem Druck und gleicher Temperatur müssen die lebendigen Kräfte bei beiden Gasen gleich sein, d. h. $Mv^2 = M'v'^2$. Wäre dies nicht der Fall, so müsste ein Ausgleich der lebendigen Kräfte erfolgen, es müssten Aenderungen eintreten; solche Aenderungen könnten sich auf die Masse, da ja eine chemische Einwirklung nicht erfolgt, nicht beziehen, sondern müssten sich in der Geschwindigkeit, resp. der durch dieselbe bedingten Temperatur und Druck äussern; eine solche Aenderung ist aber thatsächlich nicht bemerkbar, somit ist $Mv^2 = M'v'^2$. — Da nach dem obigen aber $n\,Mv^2 = n'\,M'v^{2'}$, so ergibt sich direct $n = n'$, d. h. die Zahl der Moleküle ist dieselbe, womit das Gesetz von Avogadro auch als Folgerung aus der kinetischen Gastheorie abgeleitet ist. — Dieses ursprünglich nur auf Grund physikalischer Regelmässigkeiten aufgestellte Gesetz hat sich später als eines der wichtigsten Hilfsmittel der chemischen Forschung erwiesen, indem auf dieses Gesetz eine Art der Bestimmung des Molekulargewichtes von Verbindungen basirt ist. (Siehe unten.)

Affinität und Werthigkeit. Das Molekül einer chemischen Verbindung ist aus verschiedenartigen, das Molekül eines Elementes aus gleichartigen Atomen zusammengesetzt. Man bezeichnet die, uns ihrem Wesen nach unbekannte Kraft, welche die Atome innerhalb eines Moleküles zusammenhält, als Affinität oder chemische Verwandtschaft; je leichter sich zwei Elemente miteinander vereinigen, je schwieriger die Trennung der solcherart entstandenen Verbindung in ihre Einzelbestandtheile gelingt, eine desto grössere „chemische Verwandtschaft“ schreibt man den beiden Elementen zu. Es muss bemerkt werden, dass die Verwandtschaft zwischen denjenigen Elementen, die sehr ähnliche Eigenschaften besitzen, die geringste ist und im allgemeinen umsogrösser wird, je entgegengesetztere Eigenschaften die Elemente besitzen. — In ähnlicher Weise, wie bei den Elementen, spricht man auch bei Verbindungen von gegenseitiger Verwandtschaft, insofern dieselben auf einander zu reagiren vermögen; vermag eine Substanz aus einer Verbindung einen Bestandtheil auszutreiben und an seine Stelle einzutreten, so hat sie zu dem zweiten Bestandtheil der Verbindung eine stärkere Verwandtschaft, als der ausgetretene Theil. Diese Verwandtschaftsverhältnisse sind jedoch durchaus nichts constantes, sondern vielfach durch äussere Einflüsse, wie Temperatur etc. veränderlich. Es wäre daher am besten, den vieldeutigen Verwandtschaftsbegriff aus der Chemie ganz zu eliminiren, um nicht durch Einführung eines inhaltlosen Wortes für eine unbekannte Ursache unnöthige Verwirrung zu erzeugen. — Nicht zu verwechseln mit der Affinität oder Verwandtschaft ist die Werthigkeit. Zum Begriff der Werthigkeit ist man durch Vergleich verschiedenartiger Verbindungen gekommen. Man weiss, dass in einem Molekül Salzsäure ein Atom Chlor und ein Atom Wasserstoff, in einem Molekül Wasser zwei Atome Wasserstoff mit einem Atom Sauerstoff, im Ammoniak drei Atome Wasserstoff und ein Atom Stickstoff verbunden sind etc. Daraus schloss man, dass das Sauerstoffatom in Bezug auf chemische Wirksamkeit doppelt so viel, das Stickstoffatom dreimal so viel „werth“ sei, als ein Chloratom; man bezeichnete jene Atome, die ein Atom Wasserstoff zu binden, oder in einer Verbindung zu ersetzen vermögen, als einwerthige, jene die zwei Atome Wasserstoff

binden oder ersetzen können als zweiwerthige etc. und übertrug diese Bezeichnungsweise auf die Elemente, deren Einzelatome man sich mit einer bestimmten Zahl von sogenannten Affinitätseinheiten (Bindungseinheiten) ausgestattet dachte, und man sah diese Werthigkeit (Valenz) als eine für das Atom charakteristische und gleich dem Atomgewicht unveränderliche Eigenschaft an. Unter der Annahme, dass gleichartige Atome die Fähigkeit besässen, sich mit einem Theil ihrer Bindungseinheiten wechselseitig festzuhalten, diese Bindungseinheiten gegenseitig „abzusättigen,“ war es auch möglich, eine grosse Zahl von Verbindungen zu erklären, die der Lehre von der constanten Werthigkeit zunächst zu widersprechen schienen. So gibt es z. B. eine Verbindung, die auf ein Atom Eisen zwei Atome Chlor, und eine solche, die auf ein Atom Eisen drei Atome Chlor enthält; nimmt man nun das Eisen als constant vierwerthig an, so erklären sich diese Verbindungen in der Art, dass im ersten Fall 2 Eisenatome mit 2 Werthigkeiten, im letzten dagegen nur mit je einer Werthigkeit aneinander gebunden sind, wie dies durch die Formeln



angedeutet ist. — Besondere Bedeutung erlangte die Lehre von der constanten Werthigkeit in der Chemie der Kohlenstoffverbindungen, indem es unter der Annahme constanter Vierwerthigkeit des Kohlenstoffes und der Fähigkeit ein- und mehrfacher Bindung der Kohlenstoffatome untereinander nicht blos möglich ist, alle bis jetzt bekannten Kohlenstoffverbindungen zu erklären, sondern auch den Grund anzugeben, warum alle früheren Versuche, Substanzen wie Methyl, Aethyl etc. zu isoliren, misslingen mussten. — Wenn sich nämlich zwei vierwerthige Kohlenstoffatome mit je einer Werthigkeit vereinigen, so entsteht ein Kohlenstoffatompaar C_2, das noch über 6 freie Werthigkeiten verfügt; damit nun eine existenzfähige, gesättigte Verbindung mit Wasserstoff entstehe, müssen 6 Wasserstoffatome an diesen Kern herantreten und es entsteht so die Verbindung C_2H_6. — Würden nur 5 Wasserstoffatome vorhanden sein, so hätte der so entstehende Atomcomplex C_2H_5 (Aethyl) eine freie Werthigkeit, er müsste sich also, so wie er ausgeschieden wird, mit einem zweiten, gleichen Complex verbinden, wodurch die beiderseitigen freien Werthigkeiten abgesättigt werden und eine gesättigte Verbindung C_4H_{10} entstehen müsste. Thatsächlich hatte man auch bei allen früheren Versuchen das Aethyl in Freiheit zu setzen, nicht dieses, sondern das Butan (C_4H_{10}) erhalten. — So fruchtbringend aber die Lehre von der constanten Werthigkeit sich im Gebiet der Kohlenstoffverbindungen erwies, so wenig war dieselbe geeignet, ein allgemeines Princip für die Zusammenfassung und Erklärung der chemischen Erscheinungen überhaupt abzugeben: immer häufiger wurden Thatsachen bekannt, die sich entweder nur sehr gezwungen oder gar nicht mit der Annahme einer constanten Werthigkeit für jedes Element vereinigen liessen, so dass man sich schliesslich genöthigt sah, diese Annahme aufzugeben und die Werthigkeit nicht als eine unveränderliche Eigenschaft der Elementaratome, sondern als das Product der Wechselwirkung der verschiedenen Atome anzusehen, d. h. an Stelle der constanten eine variable Werthigkeit zu setzen. Man wollte zuerst einen Wechsel der Valenz nur in der Weise zugeben, dass dieselbe nur nach geraden, oder ungeraden Zahlen fortschreite, dass also z. B. ein einwerthiges Element nur 3-, 5-, 7-werthig, ein zweiwerthiges nur 4-, 6-, 8-werthig werden könne — mit dieser Anschauung

ist die Existenz von Verbindungen wie ClO_2, NO u. a. nicht vereinbar, und da sich das Bestehen dieser Verbindungen nicht leugnen lässt, so erweist sich auch diese „Regelmässigkeit im Wechsel der Valenz“ als eine blosse Fiction. Und so ist denn der Ausdruck Valenz heute kaum mehr, als eine blosse Umschreibung für einzelne Thatsachen, deren ursächlicher Zusammenhang uns dunkler ist, denn je. — Einen gewissen Werth für die Systematik der Elemente hat nur noch die sogenannte Maximalvalenz, d. h. die grösste Zahl von Bindungseinheiten, die ein Atom zu entfalten vermag. — Diese Maximalvalenz ist jedoch für ein und dasselbe Element gegenüber verschiedenen Atomen in der Regel verschieden; so beträgt sie für Cl in Bezug auf Wasserstoff nur 1, in Bezug auf Sauerstoff dagegen 7.

Eintheilung der Elemente.

Um eine bessere Uebersicht über die Elemente zu erlangen, theilt man dieselben herkömmlicherweise in zwei grosse Gruppen, die man einander als Metalle und Nichtmetalle (Metalloïde) gegenüberstellt. — Diese beiden Gruppen unterscheiden sich zunächst durch ihre physikalischen Eigenschaften, indem die Metalle gute Leiter der Wärme und Elektricität sind, im compacten Zustande einen eigenthümlichen Metallglanz und eine charakteristische Farbe besitzen, in fein vertheiltem Zustande dagegen alle ein dunkelfarbiges Pulver bilden; ferners zeichnen sich die Metalle durch ihre Dehnbarkeit und Streckbarkeit aus, d. h. sie lassen sich zu feinen Plättchen auswalzen und zu dünnen Drähten ausziehen, wie dies namentlich an den edlen Metallen Silber und Gold so stark hervortritt. Die Nichtmetalle hingegen werden als schlechte Leiter bezeichnet, die glanzlos sind und die Eigenschaft der Dehnbarkeit und Streckbarkeit nicht, oder nur in sehr geringem Grade besitzen. Wie man schon aus dieser Gegenüberstellung ersieht, ist der Unterschied zwischen beiden Classen von Elementen nur ein gradueller und bei eingehenderem Studium ergibt es sich, dass eine scharfe Grenze zwischen Metallen und Nicht-Metallen nicht zu ziehen ist, wenn man nur die physikalischen Eigenschaften in Betracht zieht. Man hat nun versucht, chemische Unterschiede zwischen den beiden Gruppen ausfindig zu machen und glaubte dieselben in dem Verhalten gegen Sauerstoff auch thatsächlich gefunden zu haben. — Es zeigte sich nämlich, dass beide Arten von Elementen die Fähigkeit besitzen, sich mit Sauerstoff zu verbinden, und dass die entstandenen Oxyde vielfach entgegengesetzte Eigenschaften haben, indem sich die Oxyde der Nichtmetalle im allgemeinen als Säureanhydride, die der Metalle als Basenanhydride erwiesen.[1]) Genauere Untersuchungen ergaben indes bald, dass auch die Oxyde so ausgesprochen metallischer Elemente, wie es z. B. das Gold ist, saurer Natur seien, ja dass in manchen Fällen ein und dasselbe Oxyd, je nach der Art der auf dasselbe einwirkenden Substanzen basisches oder saures Verhalten zeigte. — Trotz aller dieser Unzulänglichkeiten hat man in Lehrbüchern etc. diese Eintheilung bis jetzt noch beibehalten und theilt die Nichtmetalle nach ihrer Werthigkeit gegen Wasserstoff in 1-, 2-, 3-, 4-werthige, die Metalle nach dem sp. Gew. in leichte (mit einem sp. Gew. unter 5) und schwere (mit einem sp. Gew. ober 5) ein; sowohl leichte, als schwere Metalle werden wieder in einzelne Gruppen getheilt, erstere in Alkalimetalle, Erdalkalimetalle und Erdmetalle, letztere in edle und unedle Metalle, die wieder in weitere Untergruppen zerfallen. — Zu den einwerthigen Nichtmetallen rechnet man Wasserstoff und die sogenannten Halogene Fluor, Chlor, Brom, Jod, zu den zweiwerthigen Nichtmetallen gehören Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur, zu den dreiwerthigen rechnet man Bor, Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon; ihnen schliesst sich eine Gruppe von drei seltenen Elementen an: Vanadin, Niob, Tantal, die ganz

[1]) Ueber diese Namen cfr.: Chemische Nomenclatur (siehe unten).

ähnliche Verbindungen, wie die Elemente der Stickstoffgruppe bilden, aber bereits mehr metallischen Charakter besitzen. — Zu den 4-werthigen Nichtmetallen rechnet man Kohlenstoff und Silicium, denen sich ebenfalls eine Gruppe dreier Elemente von mehr metallischem Charakter anschliesst, nämlich Titan, Zircon und Thorium.

Unter den Leichtmetallen bezeichnet man als Alkalimetalle: Lithium, Kalium, Natrium, Rubidium und Cæsium; dieselben sind in freiem Zustande an der Luft nicht haltbar, sie zersetzen durchwegs Wasser sehr energisch unter Bildung starker Basen; ihre Oxyde und Hydroxyde, sowie die meisten Salze derselben sind in Wasser leicht löslich, ihre Carbonate werden durch Glühen nicht oder kaum zerlegt. — Die Erdalkalien sind Calcium, Baryum, Strontium und Magnesium; von denselben ist nur letzteres an freier Luft beständig; alle vermögen Wasser zu zersetzen und zwar nimmt die Energie der Reaction mit steigendem Atomgewicht zu, ebenso steigt die Löslichkeit der Hydroxyde, während die Löslichkeit der Sulfate und Carbonate mit steigendem Atomgewicht fällt. Ihre Carbonate sind durch Glühen zersetzlich. Ihnen schliesst sich in vieler Beziehung das Beryllium an. — Zu den Erdmetallen rechnet man Aluminium und eine Anzahl ihm ähnlicher Elemente, die man unter dem Namen „seltene Erdmetalle“ zusammenfasst. Es gehören dazu Yttrium, Cer, Lanthan, Didym, Scandium, Ytterbium, Erbium, Terbium, Thulium (?), Samarium; dieselben zersetzen Wasser so gut wie gar nicht, ihre Hydroxyde sind schwer oder nicht löslich, die Carbonate sind zumeist überhaupt nicht existenzfähig.— Die Edelmetalle (Silber, Quecksilber, Kupfer, Gold, Platin und die sogenannten Platinmetalle) charakterisiren sich dadurch, dass ihre Oxyde beim Erhitzen zerfallen, dass sie in feuchter Luft haltbar sind und sich in Säuren unter Entwicklung niedrigerer Sauerstoffverbindungen lösen (so gibt z. B. Kupfer mit Schwefelsäure beim Erhitzen SO_2, Silber löst sich in Salpetersäure unter Entwickelung von NO_2 etc.), — Die unedlen Metalle bilden Oxyde, die beim Erhitzen nicht zersetzt werden, sie oxydiren sich oft an feuchter Luft und lösen sich in Säuren, namentlich in verdünnten, unter Wasserstoffentwicklung. Sie werden in Gruppen eingetheilt, die aber, je nach dem der eine oder der andere Autor verschiedene Eigenthümlichkeiten als Eintheilungsprincip benutzt, recht verschieden zusammengestellt sein können.

Periodisches System der Elemente.

Ein allgemein anwendbares Eintheilungsprincip der Elemente, das auch den Vortheil hat, den allmäligen Uebergang von den nichtmetallischen zu den metallischen Elementen zur Anschauung zu bringen, liegt in dem nahezu gleichzeitig von Lothar Mayer und von Mendelejeff aufgestellten periodischen System der Elemente. Bereits seit langer Zeit war man darauf aufmerksam geworden, dass gewisse Gruppen von Elementen, deren Atomgewichte sich um gleich grosse Zahlenwerthe, oder Multipla derselben unterscheiden, eine eigenthümliche Regelmässigkeit in der Aenderung gewisser, namentlich physikalischer Eigenschaften und eine auffallende Uebereinstimmung in anderen, namentlich chemischen Eigenschaften zeigten; so war dies der Fall in der Gruppe der Halogene, der Alkalimetalle, der Erdalkalimetalle etc., wie dies oben auch bereits angedeutet wurde. Derartige Erscheinungen nun waren und blieben aber vereinzelte Thatsachen ohne Zusammenhang, bis 1869 die beiden oben genannten Autoren eine Zusammenstellung der sämmtlichen Elemente nach ihren Atomgewichten veröffentlichten und aus den über den Zusammenhang der Eigenschaften mit den Atomgewichten vorliegenden Daten das Gesetz der Periodicität erschlossen. — Aehnliche Ideen wurden allerdings schon einige Jahre früher von Newlands unter dem Namen des „Gesetzes der Octaven“ ausgesprochen. Newlands ordnete nämlich sämmtliche

Elemente in Reihen an, von denen die horizontalen die zu einer Gruppe gehörigen Elemente umfassen, während die verticalen die Elemente nach steigendem Atomgewicht angeordnet enthalten. Die NEWLAND'sche Tabelle, die bereits 1865 in den „Chemical News" publicirt wurde, gebe ich hier wieder:

	Nr.		Nr.		Nr.		Nr.		Nr.		Nr.		Nr.		Nr.
H	1	Fl	8	Cl	15	Co, Ni	22	Br	29	Pd	36	J	43	Pt	50
Li	2	Na	9	K	16	Cu	23	Rb	30	Ag	37	Cs	44	Os	51
Be	3	Mg	10	Ca	17	Zn	24	Sr	31	Cd	38	Ba	45	Hg	52
Bo	4	Al	11	Cr	18	Y	25	Ce	32	Ur	39	Ta	46	Tl	53
C	5	Si	12	Ti	19	In	26	Zr	33	Su	40	Wo	47	Pb	54
N	6	P	13	Mn	20	As	27	Di	34	Sb	41	Nb	48	Bi	55
O	7	S	14	Fe	21	Se	28	Rho, Ru	35	Te	42	Au	49	Tho	56

NEWLANDS weist darauf hin, dass die Elemente mit analogen Eigenschaften durch je 7 oder ein Multiplum von 7 Gliedern getrennt seien, dass z. B. auf den Stickstoff nach 7 Gliedern der Phosphor, auf diesen nach 27 Gliedern das Arsen folgt u. s. w. und vergleicht diese Regelmässigkeit in der Wiederkehr analoger Elemente mit den Octaven der Musik.

Seine Speculationen wurden damals nur wenig beachtet, so dass die Veröffentlichung MENDELEJEFF's, welche das Gesetz der Periodicität als abgeschlossenes Ganze brachte, eine absolut neue Entdecknng zu enthalten schien. Die Anordnung der Elemente im periodischen System erfolgt nach dem Atomgewicht; es zeigte sich, dass, wenn diese letztere Grösse um 16 oder um eine Zahl, die einem Multiplum von 16 gleich oder nahe kommt, gestiegen ist, Elemente mit ähnlichen Eigenschaften wiederkehren, wie jene, von denen man ausgegangen ist; man nennt nun diese Gruppen von Elementen, innerhalb deren die Eigenschaften sich stufenweise ändern, Perioden.

Periodisches System der Elemente.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
1	(H 1) Li 7	Be 9	B 11	C 12	N 14	O 16	Fl 19	
2	Na 23	Mg 24	Al 27	Si 28	P 31	S 32	Cl 35·4	
3	K 39 Cu 63	Ca 40 Zn 65	Sc 44 Ga 70	Ti 48 Ge 72	V 51 As 75	Cr 52 Se 79	Mn 55 Br 80	Fe 56 Co 58 Ni 58
4	Rb 85 Ag 108	Sr 87 Cd 112	Y 89 In 113	Zr 90 Sn 119	Nb 94 Sb 120	Mo 96 Te 125	J 126·5	Ru 104 Rh 104 Pd 106
5	Cs 133	Ba 137	La 138	Ce 140	(Di 142?)			
6	Au 197	Hg 200	Yb 173 Tl 204	Pb 206	Ta 182 Bi 208	W 184		Os 191 Ir 192 Pt 194
7				Th 232·2		Ur 240		

Aus der vorstehenden Anordnung ergibt sich, dass von dem isolirt stehenden Wasserstoff abgesehen, zunächst zwei kleine Perioden à 7 Gliedern (Li—Fl, und Na—Cl) auftreten, denen sich zwei grosse Perioden (3 und 4) anschliessen; die diesen folgende 5. und 6. Periode zeigen Lücken, die durch etwa später noch zu entdeckende Elemente auszufüllen sind; in der 7. und letzten Periode

sind vorläufig nur 2 Elemente, Thorium und Uran bekannt. Die sogenannten grossen Perioden selbst zerfallen wieder in je zwei kleinere à 7 Elemente. — Eine genauere Betrachtung des Systems ergibt, dass auf der linken Seite mehr die nichtmetallischen, säurebildenden, elektro-negativen, rechts die metallischen, basenbildenden, elektro-positiven Elemente stehen, während sich in der Mitte die mehr indifferenten Elemente, die nur schwache Basen oder Säuren bilden, finden. Die Werthigkeit gegen Wasserstoff oder die Halogene nimmt von links bis zur Mitte der einzelnen Perioden regelmässig zu, von da an ebenso regelmässig wieder ab, dagegen wächst die Werthigkeit gegen Sauerstoff regelmässig von Anfang bis zu Ende der Periode. — Auch die physikalischen Eigenschaften zeigen eine regelmässige Zu- und Abnahme; so wächst z. B. in der Periode Na—Cl das specifische Gewicht bis zur Mitte, um dann wieder abzunehmen; die specifischen Gewichte der einzelnen Elemente sind folgende: Na 0·67, Mg 1·7, Al 2·5, Si 2·5, P 2·0, S 1·9, Cl 1·3. — Aehnliche regelmässige Aenderungen des specifischen Gewichtes lassen sich auch in allen andern Perioden constatiren. — Von Interesse sind auch die periodischen Aenderungen des A t o m v o l u m e n s und der Zusammenhang desselben mit gewissen andern physikalischen Constanten. Man versteht unter Atomvolumen den Quotienten aus Atomgewicht durch das specifische Gewicht. Es sind somit die Zahlenwerthe für die Atomvolumina ebenso, wie die für die Atomgewichte, nur relative. Die periodischen Veränderungen der Atomvolumina müssen nach der Berechnungsweise der letzteren jenen des specifischen Gewichtes gerade entgegengesetzt sein; sie werden somit vom Beginn der Perioden an allmälig abnehmen, in der Mitte ein Minimum erreichen und von da ab wieder ansteigen, während bei den homologen Elementen der Verticalreihen der Erhöhung des Atomgewichtes fast immer auch eine Vergrösserung des Atomvolumens parallel geht. Die relativ kleinen Atomvolumina in der Mitte der Perioden werden als Folge einer starken gegenseitigen Anziehung der Elementaratome aufgefasst; daraus folgt ferners, dass diese Elemente einen hohen Schmelzpunkt besitzen und schwer flüchtig sind, während die an der Seite stehenden Elemente mit grossem Atomvolumen leicht schmelzbar und flüchtig sind. —

Tabelle der Atomvolumina der Elemente im festen Zustande.

Li	12.9	Be	4·9	B	4	C	3·6	N	5 ?	O	8 ?	F	13 ?						
Na	23·7	Mg	13·9	Al	10·6	Si	11·4	P	13·5	S	15·7	Cl	25·6						
K	45·4	Ca	25·4	Sc	17 ?	Ti	13 ?	V	9·3	Cr	7·7	Mn	6·9	Fe	7·2	Co	6·9	Ni	6·7
Cu	7·1	Zn	9·1	Ga	11·7	Ge	13·2	As	13·2	Se	17·1	Br	26·9						
Rb	56·1	Sr	34·9	Y	25 ?	Zn	21·7	Nb	13·0	Mo	11·1		—	Ru	8·4	Rh	8·6	Pd	9·2
Ag	10·2	Cd	12·9	In	15·3	Sn	16·3	Sb	17·9	Te	20·2	J	25 6						
Cs	70·6	Ba	36·5	La	22·5	Ce	21 0	Ta	16·9	W	9·6		—	Os	8·5	Ir	8·6	Pt	9 1
Au	10·1	Hg	14·1	Tl	17·2	Pb	18·1	Bi	21·1		—		—						
	—		—		—	Th	20·9		—	U	12 6		—						

Ferners zeigt sich, dass nur solche Elemente grosse Dehnbarkeit besitzen, deren Atomvolumen ein Maximum oder Minimum ist, oder einem solchen nahekommt. — Auffällig ist auch, dass die Elemente mit grossem Atomvolumen, d. h. also die zu Anfang und Ende der Periode stehenden, die grösste chemische Energie besitzen, am leichtesten Verbindungen eingehen und die Aeusserungen der chemischen Valenz zwischen denselben die einfachsten sind, indem sich in der Regel je ein Atom eines rechtsstehenden Elementes mit einem solchen eines linksstehenden vereinigt, also z. B. ein Atom Chlor mit einem Atom Natrium, ein Atom der Erdalkalimetalle mit einem Atom Sauerstoff etc. — Die hier nur für das specifische Gewicht und das Atomvolumen näher besprochene Periodicität in der Aenderung der physikalischen Eigenschaften lässt sich auch für magnetische und elektrische Leitfähigkeit und andere Eigenschaften verfolgen; stets findet man, dass dieselbe in regelmäs-

siger Weise auf und absteigend stattfindet, so dass eine graphische Darstellung dieser Veränderungen eine Zickzacklinie bilden würde.

Betrachtet man andererseits die in den Reihen I—VIII stehenden Elemente, so ergibt sich auch hier eine mit der Aenderung des Atomgewichtes parallel gehende quantitative Aenderung gewisser charakteristischer Eigenschaften, trotzdem die in einer Reihe stehenden Elemente einen gewissen allgemeinen Gruppencharakter aufweisen. Es lassen sich fast in jeder Reihe zwei von einander deutlich unterscheidbare Gruppen erkennen; so enthält die Reihe I einerseits die Gruppe der Alkalimetalle Li, Na, K, Rb, Cs, andererseits die Gruppe der Edelmetalle Cu, Ag, Au. Die allgemeine Charakteristik der Alkalimetalle ist bereits früher gegeben; bemerkenswerth ist, dass die chemische Energie derselben mit dem Atomvolumen wächst, so dass Lithium die geringste, Caesium die grösste chemische Energie besitzt, wie sich dies in dem Verhalten der Metalle gegen Wasser und ihrer Hydroxyde gegen Säuren zeigt. Dem Anwachsen der Atomvolumina entspricht die zunehmende Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit: Während Lithium nur äusserst schwer in Dampfform zu verwandeln ist, destillirt Rubidium schon unter Rothglühhitze. Uebrigens lassen sich auch in dieser Gruppe noch zwei Unterabtheilungen constatiren, deren eine Lithium und Natrium, die andere Kalium, Rubidium und Caesium umfasst; es zeigen sich die Differenzen namentlich in dem Verhalten der Salze; so sind die Platindoppelchloride der drei letzten Metalle in Wasser unlöslich, die der beiden ersteren sind löslich; die Carbonate der Kalium-Untergruppe zerfliessen an der Luft, während die des Na und Li beständig sind. Es zeigt sich auch im übrigen Verhalten namentlich der drei Elemente K, Rb, Cs eine so auffallende Analogie mit den regelmässigen Eigenschaftsänderungen der homologen organischen Substanzen, dass man dieselben geradezu als „homologe Elemente“ bezeichnet hat. Eigenthümlicherweise findet man auch eine auffallende Uebereinstimmung des chemischen Verhaltens zwischen dem Element Kalium und dem Radical Ammonium (NH_4), die so gross ist, dass man wohl berechtigt ist, das Ammonium als das nächst niedrigere „Homologe“ des Kaliums zu bezeichnen. Diese Homologie von „Radikalen“ und „Elementen“, wie wir sie beispielsweise bei Cyan und den Halogenen wieder finden, deutet wohl darauf hin, dass auch unsere heutigen Elemente noch nicht letzte Urstoffe darstellen dürften, sondern in ähnlicher Weise, wie die Radikale zusammengesetzt sind. — Die der zweiten Gruppe der Reihe I angehörigen Elemente Kupfer, Silber, Gold bilden nach ihren Atomgewichten den Uebergang von den Elementen der VIII. Reihe (Eisen- und Platin-Gruppen) zur zweiten Gruppe der zweiten Reihe (Zn, Cd, Hg). Dieser Mittelstellung entspricht zunächst ihr physikalisches Verhalten. Während die Elemente der achten Reihe mit den letzten Gliedern Nickel, Palladium und Platin nur sehr schwer schmelzbar und nicht flüchtig sind, sind Au, Ag, Cu relativ leichter schmelzbar und flüchtig, Zink, Cadmium und Quecksilber hingegen leicht schmelzbar und flüchtig, so dass auch hier wieder die dem Wechsel des Atomgewichtes entsprechende Aenderung der Eigenschaften hervortritt. Eine gleiche Mittelstellung nehmen sie nach Ausdehnungscoëfficienten, Atomvolumen (vergleiche die Tabelle) etc. ein, während die Leitfähigkeit für Wärme und Elektricität bei diesen Elementen ein Maximum erreicht. Auch die Eigenschaften der Verbindungen und namentlich der Verbindungsformen sind durch die Stellung der Elemente im periodischen System in weitgehendem Maasse bestimmt. Alle drei Elemente bilden entsprechend ihrer Analogie mit Natrium Verbindungen der Formel Me X, in denen sie einwerthig erscheinen; einige dieser Verbindungen sind isomorph, z. B. Kochsalz (ClNa), Kupferchlorür (CuCl) und Hornsilber (AgCl); ebenso Silbersulfat SO_4Ag_2 und Natriumsulfat SO_4Na_2 etc. Ferners bilden Kupfer und Silber, gleich dem Natrium Quadrantoxyde der Formel Me_4O. Andererseits zeigen

Ag, Au und Cu aber alle Eigenschaften der Schwermetalle, namentlich die Unlöslichkeit der Oxyde und Sulfide, sowie vieler Salze. Die nach der Form MeX constituirten Verbindungen dieser drei Elemente zeigen untereinander oft grosse Aehnlichkeit in physikalischem und chemischem Verhalten. Z. B. sind alle drei Chlorverbindungen CuCl, AgCl, AuCl farblos, in Wasser unlöslich, in Salzsäure, Ammoniak und Alkalihyposulfiten löslich und liefern ganz ähnlich constituirte Doppelverbindungen mit Alkalichloriden, mit Ammoniak etc. Während aber Silber nur Verbindungen der Formel AgX eingeht, vermögen Kupfer und Gold Verbindungen noch anderer Formel zu geben ($Cu\,X_2$ und $Au\,X_3$). Während nun Kupfer und Gold in ihren Oxydulverbindungen (wo sie einwerthig auftreten) mit Silber und etwas entfernter auch mit Natrium Aehnlichkeit aufweisen, gleicht das Kupfer in seinen Oxyd-Verbindungen dem Magnesium und anderen Metallen, die in ihren Verbindungen zweiwerthig auftreten (Fe, Zn, Ni etc.), das Gold dagegen dem Aluminium und Indium, ein neuerlicher Beweis dafür, dass nicht blos die Natur der in eine Verbindung eintretenden Elemente, sondern auch die Bindungsform derselben einen wesentlichen Einfluss auf die Eigenschaften der neu entstandenen Substanz ausübt.

Auch die Horizontalreihe II des periodischen Systems enthält zwei Gruppen, nämlich die bereits früher besprochene Gruppe der Erdalkalien (Mg, Ca, Sr, Ba) und die Gruppe der schweren Metalle Zink, Cadmium, Quecksilber. Der ersteren Gruppe schliesst sich nach oben das Beryllium an. das, obwohl es zweiwerthig ist, in vieler Hinsicht dem Aluminium analog sich verhält, ähnlich, wie ja auch das einwerthige Lithium manche Analogie mit den Erdalkalien zeigt. Zink, Cadmium und Quecksilber liefern ähnlich den Erdalkalien Verbindungen, in denen das Metall zweiwerthig auftritt; dieselben zeigen in Bezug auf Löslichkeit, Krystallisationsform und chemisches Verhalten weitgehende Aehnlichkeit. Sowie die Elemente selbst leicht schmelzbar und flüchtig, durch Erhitzen an der Luft leicht oxydabel sind, so sind die Oxyde und Sulfide der Formel $\overset{II}{Me}O$ ($\overset{II}{Me}S$) bei allen drei Metallen unlöslich; aus dem Oxyde sind leicht, bei Quecksilber schon durch blosses Erhitzen die Metalle abzuscheiden, während dies bei den Erdalkalimetallen nicht gelingt. Während Zink und Cadmium nur zweiwerthig auftreten, liefert das Quecksilber auch Verbindungen der Formel $\overset{I}{Hg}\,X$ (Mercuro-Verbindungen), in denen es manche Analogie mit den Silber-Verbindungen $\overset{I}{Ag}\,X$ aufweist. Das Zink zeigt viel Aehnlichkeit mit Magnesium, so theilt es mit ihm die Löslichkeit des Sulfates, die leichte Zersetzlichkeit des Carbonats, die übrigens auch bei Cadmium und in noch höherem Grade bei Quecksilber auftritt (bekanntlich zerfällt Quecksilbercarbonat bei seiner Abscheidung sofort in CO_2 und HgO), die Unlöslichkeit des Hydroxydes etc. Ferners krystallisiren $MgSO_4$ und $ZnSO_4$ mit je 7 Molekülen Krystallwasser, und vermögen isomorphe Mischungen zu liefern etc.

In der Reihe III des periodischen Systems finden sich dreiwerthige Elemente, die hauptsächlich Verbindungen der Formel $Me\,X_3$ bilden. Es gehören dazu Bor und Aluminium, denen sich als erste Untergruppe Scandium, Yttrium, Lanthan und Ytterbium anreihen, während als zweite Untergruppe Gallium, Indium und Thallium auftreten. Das Bor, mit dem niedrigsten Atomgewicht, nähert sich durch sein deutlich saures Hydrat BO_3H_3 (Borsäure) den Nichtmetallen, während das Aluminium sowohl als solches, als auch in seinen Verbindungen überwiegend metallischen Charakter besitzt. Beide Elemente werden von Salpetersäure nicht angegriffen, dagegen von Aetzalkalien unter Entwicklung von Wasserstoff gelöst; das Hydroxyd des Bors ist zwar eine Säure, bräunt aber Curcuma; Aluminiumhydroxyd verhält sich

starken Säuren gegenüber als Basis, mit schwachen Säuren (SH_2, CO_2) liefert es keine Salze, dagegen verhält es sich gegen starke Basen (KOH etc.) als schwache Säure, so dass auch der Unterschied in den Hydraten der beiden Elemente mehr ein gradueller, als essentieller ist. Auch in der Existenz analoger Verbindungen zeigt sich die Aehnlichkeit zwischen B und Al; so vereinigt sich z. B. ebensowohl BCl_3 als $AlCl_3$ mit PCl_5, PCl_3 und $POCl_3$ zu Doppelchloriden. Scandium, Yttrium, Lanthan und Ytterbium sind leichte Metalle, die dem Al sehr ähnlich sind. Auffallend ist die Thatsache, dass die in der IV. und V. Reihe stehenden Elemente Cer, Lathan und Didym, mit sehr nahe liegendem Atomgewicht (La = 138, Ce = 140, Di = 142) unverkennbare Analogie mit diesen Elementen aufweisen. Genauer untersucht ist die zweite Untergruppe Gallium, Indium, Thallium, die zu einander in ähnlichen Beziehungen stehen, wie Cu, Ag, Au oder Zn, Cd, Hg. Auch in dieser Gruppe steigt mit dem Atomgewicht sowohl das spec. Gew. als der Schmelzpunkt. Von den drei Metallen vermag nur das Thallium ausser den Verbindungen der Formel MeX_3 noch solche der Formel Me X zu bilden, welch' letztere theils denen der Alkalimetalle, theils denen des Silbers ähnlich sind. So ist das Hydroxydul und das Thallocarbonat in Wasser löslich, letzteres, wie die Alkalicarbonate mit alkalischer Reaction; das Thallosulfat ist isomorph mit Kaliumsulfat, mit Magnesiumsulfat bildet es ein Doppelsalz $SO_4Mg . SO_4Tl_2 + 6H_2O$, das in Constitution, Krystallwassergehalt und Krystallgestalt völlig mit den analogen Doppelsalzen des Kaliums und Ammons mit Magnesiumsulfat übereinstimmt; ferners liefert es mit $Al_2(SO_4)_3$ ebenso wie die Alkalisulfate Alaune etc. Andererseits ist das Thalliumchlorür TlCl eine weisse, in Wasser unlösliche Masse (wie AgCl), das Thalliumsulfür Tl_2S ein schwarzer, durch SH_2 aus Thallolösungen fällbarer Niederschlag (analog Ag_2S). — Die IV. Reihe des periodischen Systems umfasst Elemente, die gegen Wasserstoff vierwerthig sind. Die eine Untergruppe dieser Reihe enthält die Nichtmetalle Kohlenstoff und Silicium, ferners die metallischen Elemente Germanium, Zinn und Blei; zur anderen Untergruppe gehören Titan, Zircon und Thorium. In der ersten Gruppe ist der graduelle Uebergang vom nichtmetallischen zum metallischen Charakter deutlich ausgeprägt; während die Oxyde, resp. Hydroxyde des Kohlenstoffs und Siliciums entschiedene Säuren sind, ist das Germaniumdioxyd GeO_2, ebenso wie das Zinndioxyd SnO_2 nur eine schwache Säure, ja es überwiegt in ihm bereits der basische Charakter. Ebenso wie Verbindungen der Formel $\overset{IV}{Me}O_2$, sind von allen diesen Elementen ausser Silicium Verbindungen der Formel $\overset{II}{Me}O$ bekannt; auch hier zeigt sich wieder der Uebergang vom nichtmetallischen zum metallischen Charakter; während das Kohlenoxyd CO ein „indifferentes Oxyd“ darstellt, ist das Germaniumoxydul GeO, und in noch höherem Grade das Zinnoxydul SnO und das Bleioxyd PbO ein basisches Oxyd. Die eigenthümliche Stellung des Germaniums als Bindeglied zwischen den mehr nichtmetallischen Elementen C und Si einerseits und den Metallen Sn und Pb andererseits, zeigt sich auch in den Verbindungen dieses Elementes; so bildet es z. B. eine dem Chloroform und Siliciumchloroform analoge Verbindung $GeCl_3H$ (Germaniumchloroform), das Germaniumfluorid $GeFl_4$ wird durch Wasser, analog dem Siliciumfluorid $SiFl_4$ unter Bildung von Germaniumflusssäure GeF_6H_2 zersetzt etc. Andererseits liefert Germanium bei Behandlung mit Salpetersäure ein weisses, in Wasser kaum lösliches Oxyd GeO_2, ähnlich, wie Zinn bei gleicher Behandlung das ebenfalls unlösliche SnO_2 liefert. Mit Steigerung des Atomgewichtes nimmt die Beständigkeit der Dioxyde und ihre Fähigkeit der Salzbildung immer ab, so dass das Bleidioxyd PbO_2 sich wie ein Superoxyd verhält. Allerdings vermag es mit Aetzalkalien Salze zu bilden (PbO_3K_2).

Die zweite Untergruppe Ti, Zr, Th ist in ihrem Verhalten dem Zinn sehr ähnlich, sie besitzt aber in ihren Verbindungen einen mehr basischen Charakter, als jenes. Es sind nur Verbindungen Formel MeX_4 bekannt; dem Zinnoxydul entsprechende Verbindungen kennt man nicht. Die Hydrate $Me(OH)_4$ und $MeO(OH)_2$ haben stärker basischen Charakter, als die Zinnsäure und bilden mit Säuren ziemlich beständige Salze. Ihre Basicität wächst mit den Atomgewichten. Entsprechend nimmt die Acidität der Hydrate, d. h. ihre Fähigkeit, durch Ersatz des Wasserstoffs mittels Metalle Salze zu geben, mit dem Steigen des Atomgewichts ab, so dass das Thoriumhydroxyd $Th(OH)_4$ mit Metallen keine Salze mehr zu bilden vermag.

Die V. Reihe enthält die zwei Gruppen N, P, As, Sb, Bi, und V, Nb, Ta. Die Elemente der ersten Untergruppe geben Verbindungen der Formel MeX_3 und MeX_5; mit Ausnahme des Wismuts bilden sie alle gasförmige Wasserstoffverbindungen der Formel MeH_3. Die Bindungswärme derselben nimmt mit steigendem Atomgewicht ab, während die der Halogenverbindungen mit Zunahme des Atomgewichtes (und des metallischen Charakters) steigt. Von den Wasserstoffverbindungen ist NH_3 am stärksten basisch; AsH_3 und SbH_3 als solche können mit Säuren keine Verbindungen mehr eingehen, wohl ist dies aber in ihren organischen Derivaten (Arsine, Stibine etc.) möglich. Von allen Elementen dieser Gruppe, ausser Bi, existiren neben den Sauerstoffverbindungen der Formel Me_2O_3 noch solche der Formel Me_2O_5; mit Steigerung des Atomgewichts nimmt der saure Charakter ebenso wie in allen anderen Reihen ab und es tritt mehr der basische Charakter hervor; N_2O_3 ist ein starkes Säureanhydrid, Bi_2O_3 ist ein Basenanhydrid. — Vanadin, Niob und Tantal bilden ähnliche Verbindungen, wie die Elemente der Stickstoffgruppe, besitzen aber mehr metallischen Charakter und verbinden sich nicht mit Wasserstoff.

Die VI. Reihe enthält die zweiwerthigen nichtmetallischen Elemente Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur einerseits, die metallischen Elemente Chrom, Wolfram, Molybdän und Uran andererseits. Die Elemente der ersten Gruppe vereinigen sich mit Wasserstoff zu Verbindungen der Formel MeH_2; analoge Verbindungen liefern sie auch mit Chlor und den anderen Halogenen;[1]) dabei nimmt die Affinität gegen Halogene mit steigendem Atomgewicht zu. Schwefel, Selen und Tellur geben Sauerstoffsäuren, die zwei Wasserstoffatome im Molekül enthalten; dieselben leiten sich ab von Verbindungen der Formel MeO_2 und MeO_3. Ueber die charakteristischen Eigenschaften der Chromgruppe und ihre Beziehungen zur Schwefelgruppe vergleiche unter Chrom.

Die VII. Reihe enthält die nichtmetallischen Halogene Fluor, Chlor, Brom und Jod. Gegen Wasserstoff sind diese Elemente sämmtlich einwerthig; ihre Wasserstoffverbindungen sind umso unbeständiger, je höher das Atomgewicht ist; gegen Sauerstoff vermögen sie eine bis zu 7 ansteigende Werthigkeit zu entfalten. Mit Steigerung des Atomgewichtes findet Uebergang vom gasförmigen zum flüssigen, endlich festen Aggregatzustand statt, ebenso wird die Farbe stets dünkler. Alle diese Elemente vereinigen sich direct mit Metallen zu salzartigen Verbindungen (daher der Name Halogene = Salzbildner), deren Beständigkeit mit dem Anwachsen des Atomgewichtes der Halogene abnimmt. Ausser den Halogenen befindet sich in dieser Reihe noch das Metall Mangan, das, wie dies aus seiner Stellung im System ersichtlich ist, in der Mitte zwischen Chrom und Eisen steht.

Ganz eigenthümlich ist die Stellung der in der VIII. Reihe befindlichen Elemente; in derselben sind drei Untergruppen enthalten, deren Elemente, trotzdem sie ganz nahe liegende Atomgewichte besitzen, sich als

---

[1]) Zu diesem Namen vergleiche unten.

Homologe verhalten. Die erste Untergruppe umfasst Fe, Co, Ni und zeigt einerseits mit Mn, andererseits mit Cu (aus der I. Reihe) gewisse Aehnlichkeit, so dass ein Zusammenhang zwischen der ersten und letzten Reihe hergestellt erscheint; ähnlich schliesst sich das Palladium an Silber, das Platin an Gold an.

Abgesehen davon, dass das periodische System eine grosse Zahl bekannter chemischer Thatsachen unter einheitlichen Gesichtspunkten zusammenfasst, hat es sich auch bereits in anderer Hinsicht von praktischem Nutzen erwiesen, indem es einerseits auf Fehler aufmerksam machte, die in Atomgewichtsbestimmungen begangen worden waren und dadurch genauere Untersuchungen veranlasste, welche die Richtigkeit der auf Grund des Systems angebrachten Correcturen bestätigten, andererseits aber auch die Möglichkeit bietet, auf neu zu entdeckende Elemente hinzuweisen, deren wesentliche Eigenschaften sowohl, als auch die Eigenschaften ihrer Verbindungen sich aus der Stellung des Elementes im System vorhersagen lassen. Solche Vorhersagen, die Mendelejeff bezüglich des Ekabor und Ekasilicium machte, sind durch die spätere Entdeckung der Elemente Gallium und Germanium in geradezu glänzender Weise bestätigt worden.

Trotz der unleugbaren Erfolge, welche die Anwendung des periodischen Systems der Wissenschaft gebracht hat, vermag dasselbe bis jetzt keine ursächliche Begründung der beobachteten Regelmässigkeit zu geben. Die aus demselben sich ergebende allgemeine Folgerung, dass die Eigenschaften der Elemente (und ihrer Verbindungen) periodische Functionen des Atomgewichtes darstellen, scheint darauf hinzuweisen, dass die sogenannten Elementaratome Aggregate oder Condensationsformen einer Urmaterie seien. Gelänge es, diese Urmaterie aufzufinden und das Gesetz anzugeben, nach welchem die Umwandlung derselben in die verschiedenen Elementarmaterien erfolgt, so wäre auf chemischem Gebiete die Einheit der Materie ebenso nachgewiesen, wie die Einheit der Kräfte durch die Physik. — Prout hatte die Hypothese aufgestellt, dass diese Urmaterie der Wasserstoff sei und die Atomgewichte der Elemente sich genau durch ganze Zahlen ausdrücken liessen. Durch die von Berzelius, Marignac und namentlich von Stas unter Anwendung der rigorosesten Methoden ausgeführten Arbeiten hat sich aber zweifellos ergeben, dass sich die Atomgewichte der Elemente durch ganze Zahlen nicht ausdrücken lassen, daher die Elementaratome nicht einfache Multipla des Wasserstoffs darstellen können. — Es sind bisher für die Annahme von der Einheit der Materie Beweise noch nicht erbracht worden, aber es liegen andererseits noch keine positiven Thatsachen vor, die uns zwingen würden, diese Anschauung als unmöglich zu verwerfen. — Vielleicht gelingt es einmal einem glücklichen Forschergenie in dieses so dunkle Gebiet Licht zu bringen, aber das, glaube ich, ist sicher, dass alle auf dieses Ziel gerichteten Arbeiten von dem periodischen System in seiner jetzigen oder einer verbesserten Gestalt ausgehen müssen, und so stellt sich dieses System, wie es einerseits eine Anzahl bekannter Einzelthatsachen zu einem übersichtlich geordneten Ganzen vereinigt hat, andererseits als Ausgangspunkt für eine Reihe von Forschungen dar, deren eminente Bedeutung für die Erkenntnis des Wesens der Materie einleuchtend ist.

Genetisches System der Elemente.[1] Dasselbe beruht auf der Hypothese, dass alle vorhandenen Elemente von einem, dem Wasserstoffe nahestehenden Gase, welches in äusserst verdünnter Form vielleicht mit dem kalten Weltäther identisch ist, abstammen und aus ihm durch Condensation entstanden sind.

---

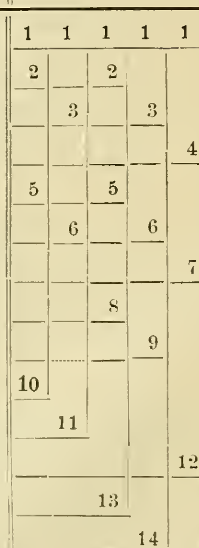
[1]) Entnommen dem „Handwörterbuch der Pharmacie“ von A. Brestowski.

Wenn man den Wasserstoff voranstellt, so gruppiren sich die Elemente nach aufsteigendem Atomgewicht und zugleich nach ihrer chemischen und physikalischen Zusammengehörigkeit wie folgt:

Die übereinanderstehenden Elemente entsprechen 14 Verdichtungsstufen in 5 Generationen, so dass aus den Elementen 1 die Elemente 2, aus 2 die 5, aus 5 die 8 und die 10, aus 8 die 13, durch weitere Verdichtung aus 1 zugleich die 3, aus 3 die 6, aus 6 die 9 und die 11, aus 9 die 14 entstehen; endlich entstehen durch eine andere Art der Verdichtung aus den Elementen 1 oder direct aus Urmaterie die Elemente 4, aus 4 die 7, aus 7 die 12. Der Stammbaum besteht also im Ganzen aus 14 Verdichtungsstufen in 5 Generationen, innerhalb deren nach Preyer folgende Gesetzmässigkeiten hervortreten. In der Reihenfolge von I nach VII wechselt die Werthigkeit regelmässig ab, indem ungeradwerthige Elemente mit geradwerthigen alterniren. Die Elemente der ersten drei Stämme I, II, III sind elektro-positiv, die der drei letzten V, VI, VII elektro-negativ; weniger ausgeprägt ist die elektrochemische Spannung der Elemente der Gruppe IV. Wenn man ferner die Atomgewichtsdifferenzen genetisch zusammenhängender Elemente durch die Differenzen ihrer Stufenzahlen Z = 1, 2, 3, . . . 14 dividirt, so erhält man stets Zahlen, welche um 16 schwanken, und als Ausdruck des Grades der Verdichtung angesehen werden können, z. B. Ka — Li = 2 . 16·05. Das specifische Gewicht der Elemente im starren Zustande nimmt in jeder einzelnen Stammlinie zu von 1 : 2, von 2 : 5, von 5 : 8, von 8 : 13, ebenso von 1 : 3, von 3 : 6, von 6 : 9, von 9 : 14, von 1 : 4, von 4 : 7, von 7 : 12. — Die specifische Wärme nimmt ab in jeder Stammreihe von 1 : 2 : 5 : 8 : 13, sowie von 1 : 3 : 6 : 9 : 14, und ist umgekehrt proportional der Anzahl der von jedem Elemente durchlaufenen Verdichtungsstufen. Aehnliche Regelmässigkeiten zeigen ferner die Atomwärme und das Atomvolumen.

H

Stufe	I	II	III	IV	V	VI	VII	Generation
1.	**Li**	**Be**	**Bo**	**C**	**N**	**O**	**Fl**	1
2.	Na	Mg	Al	Si	Ph	S	Cl	2
3.	*Ka*	*Ca*	*Sc*	*Ti*	*Va*	*Cr*	*Mn*	2
4.		***Fe***		***Co***		***Ni***		2
5.	Cu	Zn	Ga	Ge	Ae	Se	Br	3
6.	*Rb*	*Sr*	*Y*	*Zr*	*Nb*	*Mo*	.	3
7.		***Ru***		***Rh***		***Pd***		3
8.	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	Jd	4
9.	*Cs*	*Ba*	*La*	*Ce*	*Nd*	*Pr*	.	4
10.	Sm	.	Gd	Tb	.	Er.	.	4
11.	Dp	Yb	.	.	Ta	Wo	.	4
12.		***Os***		***Ir***		***Pt***		4
13.	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	.	.	5
14.	.	.	.	*Th*	.	*U*	.	5



Zu diesem genetischen System, das sich als eine äusserst geistvoll erdachte Modification des MENDELEJEFF'schen Systems darstellt, möchte ich nur bemerken, dass die Grundlage desselben völlig hypothetischer Natur ist und ein experimenteller Beweis für die angenommenen Condensationen bis jetzt noch nicht erbracht wurde.

Untersuchung von Verbindungen.

Zur Kenntnis einer Verbindung ist zunächst nöthig zu wissen, aus welchen Bestandtheilen sie besteht, ferners, wie viel von jedem dieser Bestandtheile sie enthält. Diesem Zwecke dienen die qualitative und quantitative Analyse, über deren Methodik etc. man den Artikel Analyse vergleichen wolle. — Mit der Ermittlung der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung ist die Aufgabe, eine Verbindung zu analysiren, in den meisten Fällen nicht gelöst; es gibt z. B. eine Unzahl Verbindungen, die der quantitativen Zusammensetzung CH_2O entsprechen, und dabei mit den verschiedensten Eigenschaften ausgestattet sind. — Der Grund zu dieser Verschiedenheit liegt zunächst in der verschiedenen Grösse des Moleküles; es ist von vornherein zu erwarten, dass eine Substanz, zu deren Molekül 2 Kohlenstoffatome, 4 Wasserstoffatome und 2 Sauerstoffatome vereinigt sind, andere Eigenschaften besitzen wird, als eine solche, deren Molekularformel durch $C_3H_6O_3$ gegeben ist, trotzdem beide Substanzen in qualitativer und quantitativer Zusammensetzung völlig mit einander übereinstimmen. Es ist also zur Ergänzung der Analyse oftmals noch die Bestimmung des Molekulargewichtes nothwendig. — Zu derselben bedient man sich verschiedener Methoden, je nachdem die zu untersuchende Substanz unzersetzt vergasbar ist, oder nicht. — Im ersten Fall benutzt man zur Bestimmung des Molekulargewichtes die Dampfdichte, im andern Falle die durch den Körper in einem bestimmten Lösungsmittel hervorgebrachte Gefrierpunktserniedrigung, den osmotischen Druck oder die Erniedrigung der Dampfspannung.

A) Molekulargewichts-Bestimmung mittels der Dampfdichte. Diese Methode, die, wie bereits erwähnt, nur dann anwendbar ist, wenn sich der zu untersuchende Körper, ohne Zersetzung zu erleiden, in Gasform umwandeln lässt, beruht auf folgender Erwägung: Die specifischen Gewichte verschiedener Gase verhalten sich wie die absoluten Gewichte gleich grosser Volumina der einzelnen Gase; da nun nach AVOGADRO in gleichen Volumen verschiedener Gase unter gleichen äussern Umständen stets gleich viel Moleküle enthalten sind, so gilt obiger Satz auch dann noch, wenn man solche Volumina in Erwägung zieht, dass in denselben nur ein einziges Molekül Platz findet; d. h. die specifischen Gewichte von Gasen, ihre Dampfdichten, verhalten sich wie die Molekulargewichte. — Ist also das Molekulargewicht irgend einer gasförmigen Substanz, z. B. des Wasserstoffs bekannt, so kann aus der auf diese Vergleichssubstanz bezogenen Dampfdichte durch einfache Multiplication das Molekulargewicht ermittelt werden. Nun ist das Molekulargewicht des Wasserstoffs unter der Annahme eines Atomes Wasserstoff als Gewichtseinheit gleich 2, wie sich aus folgender einfacher Ueberlegung ergibt: Verbindet man gleiche Volume (V) Chlorgas und Wasserstoffgas, so entsteht ein Volumen 2 V der Verbindung Chlorwasserstoff; enthielt das Volumen (V) Chlorgas n Moleküle Chlor, so waren, zu Folge des Gesetzes von AVOGADRO auch in dem gleich grossen Volumen Wasserstoff n Moleküle enthalten, und im Volumen 2 V des entstandenen Chlorwasserstoffs sind 2 n Moleküle enthalten; jedes Molekül Chlorwasserstoff besteht nun mindestens aus einem Atom Chlor und einem Atom Wasserstoff, es sind also im entstandenen Volum Chlorwasserstoff 2 n Atome Chlor und 2 n Atome Wasserstoff vorhanden, die sich selbstverständlich nur aus den ursprünglich zur Reaction gebrachten n Molekülen Wasserstoff, resp. Chlor gebildet haben können; die

einfachste Annahme für die Erklärung der Thatsache, dass aus n Molekülen 2 n Atome entstanden sind, ist die, dass jedes Einzel-Molekül aus zwei Atomen zusammengesetzt ist, d. h. dass die Molekularformel des Wasserstoffs durch H_2, jene des Chlors durch Cl_2 gegeben ist. — Da nun das Atomgewicht des Wasserstoffs als Einheit angenommen wird und das Molekulargewicht die Summe der Atomgewichte ist, so ist das Molekulargewicht des Wasserstoffs = 2. Hat man also die Dampfdichte einer Substanz in Bezug auf Luft bestimmt, so erhält man durch Multiplication der gewonnenen Zahl mit 28·86 direct das Molekulargewicht der Substanz, da Luft 14·43 mal so schwer ist, als Wasserstoff. — Die Art der Ausführung der Dampfdichtebestimmung ist eine doppelte: entweder man bestimmt das absolute Gewicht eines bekannten Volumens Dampf, oder man misst das Volumen einer bekannten in Dampf umgewandelten Gewichtsmenge der zu untersuchenden Substanz. — Aus den beiden so gewonnenen Daten (absolutes Gewicht und Volum) ermittelt man durch einfache Division das specifische Gewicht, die Dampfdichte. — Auf dem ersteren Princip beruhen die Methoden nach Bunsen und nach Dumas, auf letzterem jene nach Gay-Lussac, Hofmann und V. Meyer.

Nach Bunsen werden drei gleich grosse und gleich schwere Glasballons benutzt, von denen einer luftleer, der zweite mit Luft und der dritte mit der zu untersuchenden Gasart gefüllt ist. Haben nach der bei constanter Temperatur vorzunehmenden Füllung die drei Ballons in der angegebenen Reihenfolge die Gewichte p_1, p_2 und p_3, so ist die Dampfdichte $\frac{p_3-p_1}{p_2-p_1}$ (in Bezug auf Luft) und das Molekulargewicht der Substanz daher 28·86 mal so gross.

Nach Dumas wird in einem Glasballon von bekanntem Volumen und Gewicht eine grössere Menge Substanz (etwa 10—20 *g*) zum Sieden erhitzt. — Der Ballon ist mit einem engen, etwas langen Halse versehen, der nach erlangter constanter Temperatur, d. h. also, wenn er völlig mit Dampf und nur mit Dampf erfüllt ist, zugeschmolzen und nach dem Erkalten gewogen wird. — Aus der Gewichtszunahme des Ballons und dem bekannten Volum desselben, lässt sich das specifische Gewicht und somit auch das Molekulargewicht ermitteln.

Nach Gay-Lussac wird die in ein Kügelchen gefüllte abgewogene Substanz in einen mit Quecksilber gefüllten Glascylinder eingeführt, welcher mit einem Glasmantel umgeben ist. — Das untere Ende dieses Mantels taucht in Quecksilber; der Mantel selbst ist mit einer Heizflüssigkeit gefüllt, deren Siedepunkt um 20—30° höher liegen muss, als der Verdampfungspunkt der zu untersuchenden Substanz. Man erwärmt durch das Quecksilber hindurch und misst nach vollständiger Vergasung das Volum des gebildeten Dampfes, wobei die Temperatur (t) zu notiren ist.

Die Methode von A. W. Hofmann, die durch Anwendung eines Vacuums die Untersuchung von Substanzen ermöglicht, welche sich beim Sieden unter gewöhnlichem Drucke zersetzen, beruht im Wesentlichen auf denselben Principien, wie die eben geschilderte Gay-Lussac'sche Methode und findet in zahlreichen Modificationen wegen der Genauigkeit der durch sie erzielten Resultate vielfache Anwendung.

Die V. Meyer'sche Methode, auch als Luftverdrängungsmethode bezeichnet, wird in folgender Weise ausgeführt. Eine gewogene Substanzmenge wird in einem kleinen Glasröhrchen in eine Glasröhre fallen gelassen, die in ein weiteres, cylindrisches, unten kugelförmig abgeschlossenes Gefäss übergeht. Dieses ist von aussen mit einem Glas- oder Metallmantel umgeben, in dem eine Heizflüssigkeit zum Sieden gebracht wird, um das Gefäss auf constanter Temperatur zu erhalten. Auch hier muss der Siedepunkt der Heizflüssigkeit mindestens etwa 30° über dem der untersuchten Substanz liegen. — Die aus

dem Apparate durch den Dampf verdrängte Luft wird über Wasser aufgefangen und ihr Volum gemessen. Dasselbe ist natürlich gleich dem Volum des entstandenen Dampfes.

Die drei letzten Methoden zeichnen sich dadurch aus, dass ganz kleine Substanzmengen (0·1 bis höchstens 0·2 *g*) zur Dampfdichtebestimmung genügen, während nach den beiden zuerst besprochenen Methoden Mengen von 10—20 *g* für eine Bestimmung nöthig sind.

Die Ablesungen bei den einzelnen Bestimmungen erfolgen natürlich bei sehr verschiedenen Temperaturen und Drucken; um vergleichbare Werthe zu erhalten, müssen die abgelesenen Volumina auf eine Temperatur von 0° C. und einen Barometerdruck von 760 *mm* umgerechnet, reducirt werden. — Diese Reduction erfolgt mit Hilfe folgender Formel: $V_{0,760} = \frac{V_t \cdot p}{760\,(1 + \alpha t)}$, worin $V_{0,760}$ das reducirte Volum, V_t das abgelesene Volum, p den Druck in Millimetern und t die Temperatur in Celsiusgraden zur Zeit der Ablesung, endlich α den Ausdehnungscoëfficienten der Gase für 1° C $\left(= \frac{1}{273}\right)$ bedeutet.

Auf Grundlage dieser Formel sind eigene Reductionstabellen ausgearbeitet worden, welche den Factor $\frac{p}{760\,(1 + \alpha t)}$ für die innerhalb der möglichen Grenzen vorkommenden Drucke und Temperaturen ausgerechnet enthalten, so dass man blos das abgelesene Volum mit dem der Tabelle zu entnehmenden Factor zu multipliciren hat, um das reducirte Volum zu erhalten.

B) Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult. Die oben besprochenen Methoden der Moleculargewichtsbestimmung sind, wie erwähnt, nur auf solche Substanzen anwendbar, die sich unzersetzt vergasen lassen. Bis vor wenigen Jahren konnte man das Moleculargewicht von Substanzen, bei denen dies nicht der Fall ist, überhaupt nicht bestimmen. Durch neuere Untersuchungen von Raoult, Arrhenius, Ostwald etc. ist die Möglichkeit geboten, auch das Molekulargewicht solcher Substanzen, die nicht unzersetzt flüchtig sind, soferne sich dieselben nur in Lösung bringen lassen, zu bestimmen.

Raoult hat gefunden, dass aequimolekulare Mengen verschiedener Substanzen, in der gleichen Menge eines und desselben Lösungsmittels aufgelöst, gleiche Gefrierpunktserniedrigung hervorbringen. — Werden in g Grammen eines Lösungsmittels m Moleculargewichte einer Substanz (in Grammen ausgedrückt) aufgelöst, so erfolgt eine Gefrierpunktserniedrigung Δ, die durch die Formel $\Delta = k\,\frac{m}{g}$ gegeben ist, wobei k eine nur von der Natur des Lösungsmittels abhängige Constante ist. Ermittelt man jene Constante, indem man Stoffe von bekanntem Molekulargewicht in der Flüssigkeit löst und die bewirkte Gefrierpunktserniedrigung beobachtet, so kann man das Molekulargewicht neuer Verbindungen bestimmen. Man braucht dazu nur p Gramm der Verbindung in g Gramm des Lösungsmittels zu lösen und die jetzt stattfindende, von dem früheren Δ natürlich verschiedene Gefrierpunktserniedrigung Δ_1 zu beobachten. Die früher als m bezeichnete Zahl ist hier durch $\frac{p}{m}$ zu ersetzen, wenn m das zu bestimmende Molekulargewicht bedeutet, es ist also $\Delta_1 = \frac{kp}{mg}$ und somit $m = \frac{kp}{\Delta_1\, g}$.

Als Lösungsmittel ist Wasser meist nicht anwendbar; man benutzt am häufigsten Eisessig oder Benzol.

C) Bestimmung des Molekulargewichts mittels osmotischen Druckes und Dampfdruckerniedrigung. — Bekanntlich be-

zeichnet man die durch eine Membran hindurch stattfindende Mischung zweier Flüssigkeiten als Osmose. — Nun gibt es Membranen, die nur gewisse Flüssigkeiten hindurchlassen, andere jedoch, die bestimmte Körper in Lösung halten, nicht durchlassen. — Solche Membranen heissen halbdurchlässige und die von ihnen zurückgehaltenen Lösungen üben einen messbaren Druck auf die Membran aus, den man als osmotischen Druck bezeichnet. Die Grösse dieses Druckes ist nicht allein abhängig von dem Percentgehalt der Flüssigkeit an gelöster Substanz, sondern auch von dem Molekulargewicht der letzteren. — VAN T' HOFF hat gezeigt, dass bei gleicher Temperatur Lösungen, die äquimoleculare Mengen verschiedener Stoffe gelöst enthalten, gleichen osmotischen Druck zeigen. — Es lässt sich also in analoger Weise, wie aus der Gefrierpunktserniedrigung auch aus dem osmotischen Druck der Lösung einer zu untersuchenden Verbindung deren Molekulargewicht ableiten.

In ähnlicher Weise, wie der Gefrierpunkt, wird auch der Dampfdruck von Flüssigkeiten durch in denselben gelöste Substanzen herabgedrückt, also der Siedepunkt erhöht. — Diese Dampfdruckerniedrigung, resp. Siedepunktserhöhung ist von dem Molekulargewicht der gelösten Substanzen in der Art abhängig, dass Lösungen, welche in gleichen Mengen desselben Lösungsmittels äquimoleculare Mengen verschiedener Substanzen gelöst enthalten, gleiche Siedepunktserhöhung zeigen. Es ist also die molekulare Siedepunktserhöhung eine constante Grösse. Bezeichnet t den Siedepunkt des reinen Lösungsmittels, t_1 den Siedepunkt einer Lösung von p Gramm Substanz in g Gramm Lösungsmittel, k die für ein und dasselbe Lösungsmittel constante molekulare Siedepunktserhöhung, so ergibt sich das Molekulargewicht der untersuchten Substanz $m = \frac{k \,.\, p \,.\, 100}{g(t_1 - t)}$. Als Lösungsmittel dient meist Aether, für den $k = 20{\cdot}1$ ist.

Ausser den bisher besprochenen, rein physikalischen Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichts sind auch chemische Methoden im Gebrauch. Dieselben beruhen auf der Untersuchung von Derivaten der betreffenden Verbindungen; man bestimmt nämlich, welche Mengen von gewissen Bestandtheilen der Verbindung durch andere ersetzt werden können und erhält dadurch Anhaltspunkte für die Grösse des Moleküls. Die Analyse der Essigsäure z. B. ergibt einen Percentgehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, der seinen einfachsten Ausdruck in der Formel CH_2O findet. — Wäre dies die Molekularformel der Essigsäure, so könnten durch Ersetzung von Wasserstoff in derselben nur zwei Verbindungstypen entstehen CHRO und CRR'O; d. h. es wäre nur möglich, solche Verbindungen darzustellen, in denen entweder der ganze Wasserstoffgehalt, oder genau die Hälfte desselben durch andere Substanzen ersetzt ist. Es hat sich aber gezeigt, dass Verbindungen darstellbar sind, in denen nur ein Viertel des Wasserstoffs der Essigsäure ersetzt ist. Solche Verbindungen sind undenkbar, wenn das Molekül der Essigsäure nur zwei Atome Wasserstoff enthält, weil sich weniger als ein Atom dem Begriffe des letzteren nach überhaupt nicht ersetzen lässt; es muss somit die Molekularformel der Essigsäure mindestens $C_2H_4O_2$ sein. Bei Säuren wendet man zu derlei Bestimmungen meist die Silbersalze an, bei Basen die Platindoppelsalze mit Salzsäure, bei indifferenten Körpern die Chlorsubstitutionsproducte. — Natürlich geben alle diese Methoden nur untere Grenzwerthe an; es kann das Molekülgewicht der untersuchten Verbindung jedenfalls nicht kleiner sein, als es aus dem zur Untersuchung dienenden Derivate erschlossen wurde; es ist aber nicht ausgeschlossen, dass späterhin noch ein anderes Derivat aufgefunden werde, dessen Erklärung die Annahme eines grösseren Molekulargewichts fordern würde. Nur wenn eine sehr grosse Zahl untersuchter Derivate übereinstimmend auf dieselbe Molekularformel hinweisen,

darf mit einiger Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass diese thatsächlich die richtige sei.

Atomgewichts-Bestimmung.

Anschliessend an die Molekulargewichtsbestimmung ist hier die Bestimmung der Atomgewichte der Elemente zu besprechen. — Die Grösse der Atomgewichte lässt sich ebensowohl auf Grund der Untersuchung von Verbindungen, als mit Hilfe des Gesetzes von Dulong-Petit, als auch auf Grund des periodischen Systems ausführen.

1. Bestimmung auf chemischem Wege. Wenn uns die procentische Zusammensetzung und das Molekulargewicht einer Verbindung genau bekannt sind, so lässt sich jederzeit berechnen, wie viel Gewichtstheile irgend eines beliebigen Bestandtheiles, also auch eines Elementes im Molekulargewicht der Verbindung enthalten sind. Ist z. B. bekannt, dass das Schwefeleisen $36^4/_{11}$% Schwefel und $63^7/_{11}$% Eisen enthält, ist ferner das Molekulargewicht des Schwefeleisens mit 88 gegeben, so ergibt sich durch eine einfache Berechnung, dass in 88 Theilen (d. h. im Molekulargewicht) Schwefeleisen 32 Theile Schwefel enthalten sind. — Findet man nun durch Rechnungen, die sich auf möglichst viele andere Verbindungen des Schwefels erstrecken, dass 32 Gewichtstheile die kleinste Menge Schwefel sei, die sich im Molekulargewicht einer Verbindung auffinden lässt, so schliesst man, dass 32 das Gewicht der kleinst möglichen Menge Schwefel überhaupt, das Atomgewicht des Schwefels sei. Selbstverständlich hat diese Art der Atomgewichtsbestimmung nur einen relativen Werth, da es ja immer noch möglich ist, dass Verbindungen entdeckt werden, die weniger als z. B. 32 Gewichtstheile Schwefel im Molekulargewicht enthalten. — Die Auffindung derartiger Verbindungen wird umso weniger wahrscheinlich, je mehr Verbindungen bereits untersucht sind, die mit dem ursprünglich ermittelten Atomgewichtswerthe übereinstimmen — ausgeschlossen ist sie jedoch selbstverständlich nicht.

2. Das Gesetz von Dulong-Petit. — Bekanntlich braucht man sehr verschiedene Wärmemengen, um ein und dieselbe Menge verschiedener Körper gleich stark zu erwärmen. Fügt man beispielsweise zu 1 *kg* Wasser von 0° 1 *kg* Wasser von 100° C, so hat man nach vollzogener Mischung 2 *kg* Wasser von 50° C. — Man nennt jene Wärmemenge, die nöthig ist, um 1 *kg* Wasser von a° auf a + 1° zu erwärmen, und die während des Intervalles von 0—100° als constant angesehen werden kann, eine Calorie. Fügt man nun zu einem *kg* Wasser von 0° ein *kg* Quecksilber von 100°, so beträgt die Temperatur des Wassers und des Quecksilbers nach erfolgtem Ausgleich 3·2° C. Es hat also das Quecksilber, indem es sich um 96·8° C. abkühlte, nur soviel Wärme abgegeben, als nöthig war, 1 *kg* Wasser von 0° auf 3·2° C. zu erwärmen, d. h. 3·2 Calorien. Die in gleichen Gewichtstheilen Wasser und Quecksilber enthaltenen Wärmemengen verhalten sich also wie 96·8 zu 3·2, die specifische Wärme des Quecksilbers ist (in Bezug auf Wasser als Einheit) $\frac{3{\cdot}2}{96{\cdot}8} = 0{\cdot}0332$.

Dulong und Petit haben nun gefunden, dass bei einer grossen Zahl von Elementen das Product aus den specifischen Wärmen und dem Atomgewicht eine nahe um 6 liegende Zahl gibt und haben, indem sie dieses Product als Atomwärme bezeichneten, den Satz aufgestellt: Die festen Elemente besitzen dieselbe Atomwärme.

In der folgenden Tabelle ist unter W die specifische Wärme, unter A das Atomgewicht und unter W × A die Atomwärme der Elemente angegeben.

Tabelle der Atomwärmen.

Elemente	Symbol	W	A	W×A	Elemente	Symbol	W	A	W×A
Wasserstoff	H	5·9	1	5·9	Selen (kryst.)	Se	0·080	79	6·4
Lithium	Li	0·941	7·6	6·6	Brom (fest)	Br	0·084	80	6·7
Beryllium	Be	0·408	9·1	3·8	Zirkon	Zr	0·066	90	6·0
Bor (amorph)	B	0·254	10·9	2·8	Molybdän	Mo	0·072	95·8	6·9
Graphit, Kohle	C	0·174	12	2·1	Ruthenium	Ru	0·061	103	6·3
Diamant		0·143		1·7	Rhodium	Rho	0·058	104	6·0
Natrium	Na	0·293	23	6·7	Palladium	Pd	0·059	106·2	6·3
Magnesium	Mg	0·245	24	5·9	Silber	Ag	0·056	107·6	6·0
Aluminium	Al	0·202	27·3	5·5	Cadmium	Cd	0·054	112	6·0
Silicium kryst.	Si	0·165	28	4·6	Indium	In	0·057	113·4	6·5
Phosphor (gelb)	P	0·189	31	5·9	Zinn	Sn	0·054	117·5	6·5
Schwef. (rhomb.)	S	0·178	32	5·7	Antimon	Sb	0·052	120	6·2
Kalium	K	0·166	39	6·5	Tellur	Te	0·047	126	6·0
Calcium	Ca	0·170	40	6·8	Jod	J	0·054	127	6·8
Scandium	Sc	0·153	44	6·7	Lanthan	La	0·045	139	6·2
Chrom	Cr	0·100	52·4	5·2	Cer	Ce	0·045	140	6·2
Mangan	Mn	0·122	54·8	6·7	(Didym	Di	0·045	142	6·5)
Eisen	Fe	0·112	56	6·3	Wolfram	Wo	0·033	184	6·1
Kobalt	Co	0·107	58·6	6·3	Osmium	Os	0·031	195	6·2
Nickel	Ni	0·108	58·6	6.4	Iridium	Ir	0·032	192·5	6·3
Kupfer	Cu	0·093	63·2	5·9	Platin	Pt	0·032	194·3	6·4
Zink	Zn	0·093	65·1	6·1	Gold	Au	0·032	196·2	6·4
Gallium	Ga	0·079	69·8	5·5	Quecksilber (fest)	Hg	0·132	200	6·5
Arsen (kryst.)	As	0·082	75	6·2	Thallium	Tl	0·033	203·6	6·8
Thorium	Th	0·027	232	6·4	Blei	Pb	0·031	206·4	6·5
Uran	U	0·017	240	6·6	Wismut	Bi	0·030	207	6·5

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, dass die Atomwärme der meisten Elemente zwischen 5·5 und 6·8 liegt und im Mittel 6·4 beträgt. — Will man nun diese Mittelzahl (6·4) als Einheitszahl für die Atomwärme der Elemente gelten lassen, so kann man, wenn man mittels physikalischer Methoden die Wärmecapacität der festen Elemente bestimmt hat, durch Division der so gefundenen Zahl mit 6·4 annähernd das Atomgewicht bestimmen. — Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass eine ganze Zahl von Elementen eine erheblich niedrigere Atomwärme zeigt, als 6·4 und die Anwendung des Dulong-Petit'schen Gesetzes zur Atomgewichtsbestimmung neuer Elemente nur mit der Vorsicht geschehen soll, dass die auf diesem Wege ermittelten Zahlen durch andere Methoden, z. B. die chemische controlirt werden. Allerdings ist zu betonen, dass die Atomwärme gerade bei jenen Elementen, bei denen sie bei mittlerer Temperatur auffallend niedrig ist, wie bei Kohlenstoff, Silicium, Bor, nach den Untersuchungen Weber's bei höherer Temperatur rapid steigt, so dass sie sich der Mittelzahl annähert. Es würde daraus zu schliessen sein, dass man für ein jedes Element irgend eine Temperatur ausfindig machen kann, bei der es dem Dulong-Petit'schen „Gesetze" gehorcht.

Nach Neumann und Kopp ist die Molekularwärme der festen Verbindungen nahezu gleich der Summe der Atomwärmen der einzelnen Elemente. Es kann daher die Atomwärme der nicht im festen Zustande bekannten Elemente aus der Molekularwärme ihrer Verbindungen abgeleitet werden.

3. Atomgewichtsbestimmung mittels des periodischen Systems. Da die Eigenschaften der Elemente Functionen ihres Atom-

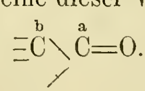
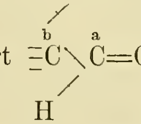
gewichtes sind, d. h. in regelmässiger Weise sich mit dem Atomgewicht ändern, so kann man eben aus diesen Eigenschaften, respective der durch sie bedingten Stellung des Elementes im periodischen System auf das Atomgewicht einen Rückschluss machen. Solche Schlüsse hat Mendelejeff gleich bei Aufstellung des Systems in Bezug auf Elemente gemacht, über deren Atomgewicht Unsicherheit herrschte, so muss das Tellur, dessen Atomgewicht früher mit 128 bestimmt worden war, nach seiner Stellung im System ein Atomgewicht besitzen, das geringer ist, als jenes des Jods (127); thatsächlich haben auch genauere Untersuchungen einen Werth von etwa 125 ergeben. Ebenso wurde auf Grundlage des Systems das früher mit 75·6 bestimmte Atomgewicht des Indium mit 113·4, das des Urans mit 240 statt des früheren 120 angesetzt und alle diese Veränderungen durch spätere genauere Untersuchungen als begründet erwiesen.

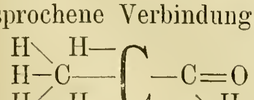
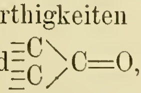
Andere Mittel zur Bestimmung des Atomgewichtes, wie Isomorphie etc. können hier nicht eingehend besprochen werden, da die diesbezüglichen Untersuchungen noch zu widerspruchsvoll und unvollständig sind, um allgemeine Schlussfolgerungen zuzulassen.

Constitutionsbestimmung.

Auch die nebst qualitativer und quantitativer Analyse ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung gibt uns oft nicht genügend Anhaltspunkte zur Erkennung und Individualisirung eines Körpers. Es gibt Substanzen, die bei gleicher Zusammensetzung und gleichem Molekulargewicht noch immer sehr verschieden sind von einander; bedingt ist diese Verschiedenheit durch die verschiedenartige Anordnung der Atome im Molekül, durch die Constitution der Verbindungen. Die Ermittelung der Constitution ist eine der schwierigsten, aber auch erfolgreichsten Aufgaben des analytischen Chemikers. Es handelt sich bei derlei Untersuchungen darum, durch Beobachtungen gewisser Reactionen Schlüsse auf das Vorhandensein bestimmter Atomgruppirungen innerhalb des der Reaction unterworfenen Moleküles zu ziehen, auf Grund dieser Reactionen den näheren Zusammenhang, die Verknüpfung der Atome im Molekül aufzufinden, gleichsam aus den einzelnen Bausteinen, die man auf dem Wege der Analyse erhalten, das oft complicirte Gebäude des Moleküles wieder herzustellen.

Es muss von einer erschöpfenden Behandlung dieses Gegenstandes, da sie den Rahmen des vorliegenden Werkes weit überschreiten würde, Abstand genommen werden und muss ich mich im Folgenden damit begnügen, nur auf die wichtigsten Punkte hinzuweisen, die bei derlei Constitutionsbestimmungen in Betracht kommen. Das Princip derselben gründet sich darauf, dass gewisse Atomgruppirungen bei der Einwirkung bestimmter chemischer Agentien Veränderungen erleiden, die stets wieder auftreten, sobald dasselbe Reagens auf Verbindungen wirkt, in denen sich die betreffende Atomgruppirung vorfindet. Sind z. B. in einer Verbindung Sauerstoff und Wasserstoff aneinander gebunden, als sogenannte Hydroxylgruppe (OH) vorhanden, so wird bei der Einwirkung von Chlorphosphor diese Gruppe durch ein Atom Chlor ersetzt; man kann also auch umgekehrt schliessen: Wenn bei der Einwirkung von Chlorphosphor auf eine Verbindung ein Reactionsproduct entsteht, dessen Molekül um 1 Atom Sauerstoff und 1 Atom Wasserstoff weniger, dagegen um ein Atom Chlor mehr enthält, als die ursprüngliche Verbindung, so enthält letztere eine Hydroxylgruppe. — Aus dem Verhalten des entstandenen Chlorderivates gegen Wasser kann man dann schliessen, ob man es in der ursprünglichen Verbindung mit einem sauren oder alkoholischen Körper zu thun hatte, indem die Chlorderivate der ersteren beim Eingiessen in Wasser zerlegt werden unter Bildung von Salzsäure und Rückbildung der ursprünglichen Substanz, während die Chloride der letzteren durch Wasser keine Zer-

setzung erleiden. — Dasselbe Reagens, Chlorphosphor, wirkt auf manche Verbindungen in der Art ein, dass im Reactionsproduct ein Sauerstoffatom der ursprünglichen Verbindung durch zwei Chloratome ersetzt erscheint; man schliesst daraus, dass in solchen Verbindungen der Sauerstoff mit seinen beiden Werthigkeiten an ein und dasselbe Element gebunden gewesen sei. — Ein Beispiel wird das Gesagte erläutern: Man habe zwei Verbindungen von der Molekularformel C_3H_6O zur Untersuchung vorliegen; die eine derselben liefert mit Chlorphosphor ein Reactionsproduct C_3H_5Cl, die andere eines von der Formel $C_3H_6Cl_2$. Im ersteren Falle ist Sauerstoff und Wasserstoff durch Chlor ersetzt worden, im letzteren O durch Cl_2; wir müssen somit nach dem Obigen in der ersten Verbindung die Gruppe (OH) annehmen und können die Formel derselben somit zunächst $C_3H_5 . OH$ schreiben. — In der zweiten Verbindung kann der Sauerstoff nur mit beiden Werthigkeiten an ein anderes Atom gebunden sein; da in der Verbindung ausser Sauerstoff nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten sind, und letzterer bekanntlich einwerthig ist, so kann dieses andere Atom nur ein Kohlenstoffatom sein; wir können die Formel des zweiten Körpers somit zunächst zu C_2H_6CO auflösen. — Ueber die Art und Weise, in der die Atomcomplexe C_3H_5 im ersten und C_2H_6 im zweiten Beispiel untereinander und mit den Complexen OH, resp. CO verbunden sind, müssen weitere Untersuchungen und Speculationen Aufschluss geben, und es ist gerade bei Untersuchungen solcher Art, bei welchen die früher erwähnte Hypothese der constanten Werthigkeit in ihrer Einschränkung als Specialhypothese von der constanten Vierwerthigkeit des Kohlenstoffatoms eine wesentliche Unterstützung und Abkürzung der experimentellen Untersuchungen erlaubt. — Wendet man diese Hypothese z. B. auf die Verbindung $C_2H_6 . CO$ an, so ergibt sich zunächst, dass der an Sauerstoff gebundene Kohlenstoff noch zwei Werthigkeiten frei hat, wie man dies symbolisch durch $=C=O$ darstellt. Diese beiden freien Werthigkeiten können nun entweder an Wasserstoff oder an Kohlenstoff gebunden sein. Wären sie an Wasserstoff gebunden, so hätte man eine gesättigte Verbindung H_2CO vor sich, die keine Bindungseinheiten mehr frei hat, um den übrig bleibenden Rest C_2H_4 zu binden; es muss also mindestens eine dieser Werthigkeiten durch eine Kohlenstoffwerthigkeit abgesättigt sein:  Wäre nun die zweite Werthigkeit durch Wasserstoff abgesättigt  so müssten die noch übrig bleibenden 5 Atome H und 1 Atom C an den in der Formel mit b bezeichneten Kohlenstoff gebunden sein; eine derartige Bindung ist mit der Hypothese der constanten Vierwerthigkeit thatsächlich vereinbar; sind nämlich zwei Werthigkeiten des Kohlenstoffatomes b durch Wasserstoff abgesättigt, die dritte durch eine Werthigkeit des restlichen Kohlenstoffatoms, so bleiben diesem noch drei Werthigkeiten frei, die durch die restlichen drei Wasserstoffatome gesättigt werden können. Es ist also nach den bisherigen Ergebnissen für die besprochene Verbindung die Formel

 ($CH_3 . CH_2 . C\langle^{H}_{O}$) möglich. Es ist aber auch nicht ausgeschlossen, dass beide freie Werthigkeiten des Kohlenstoffes a durch Kohlenstoffwerthigkeiten abgesättigt sind  und es würde sich in diesem Falle mittels einer ähnlichen Ueberlegung, wie oben, die Formel $(CH_3)_2 . C=O$ ergeben. — Die Möglichkeit endlich, dass beide Werthigkeiten des Kohlenstoff-

atoms a durch ein und dasselbe Kohlenstoffatom b abgesättigt seien, $>\overset{b}{C}{=}\overset{a}{C}{=}O$, ist ausgeschlossen, weil dann das Kohlenstoffatom b nur 2 freie Werthigkeiten besässe, die zur Bindung von 1 C und 5 H nicht ausreichen. Es ist somit durch diese kurze theoretische Erwägung die Arbeit der Constitutionsbestimmung bedeutend eingeschränkt, indem es sich nur mehr darum handelt, welche von den zwei möglichen Formeln I. $CH_3.CH_2.CHO$ und II. $(CH_3)_2CO$ dem untersuchten Körper zukommt. Die Entscheidung dieser Frage nun ist eine relativ einfache. In Formel I ist die Gruppe CO einerseits an Wasserstoff, andererseits an Kohlenstoff gebunden; man nennt Körper, welche diese Gruppe $C{-}CO{\diagup}H$ enthalten Aldehyde; dieselben zeichnen sich durch eine Anzahl gemeinsamer Reactionen aus, z. B. dadurch, dass sie bei der Einwirkung oxydirender Mittel Sauerstoff addiren und in Säuren übergehen. — In Formel II ist die Gruppe CO beiderseits an Kohlenstoff gebunden; Körper welche diese Gruppe $\left(\begin{matrix}C\\C\end{matrix}{>}CO\right)$ enthalten, heissen Ketone; auch sie geben gemeinsame Reactionen, die aber von denen der Aldehyde verschieden sind; bei der Oxydation z. B. nehmen sie nicht einfach Sauerstoff auf, sondern werden in Verbindungen mit niedrigerer Kohlenstoffatomzahl im Molekül gespalten. — Oxydirt man also die zu untersuchende Verbindung, so wird man entweder eine Substanz erhalten, deren Elementaranalyse die Formel $C_3H_6O_2$ ergibt, oder mehrere Substanzen, deren Moleküle weniger als 3 Atome Kohlenstoff enthalten. — Im ersten Falle ist die Constitution der Verbindungen durch Formel I, im letzten durch Formel II gegeben.

Einfache und mehrfache Bindung. Einen wichtigen Beitrag zur Lösung der Frage nach der Constitution einer Verbindung gewährt häufig die Entscheidung, ob die Atome innerhalb des Moleküles, namentlich Kohlenstoffatome untereinander, blos mit je einer oder mit mehreren Werthigkeiten aneinander gekettet sind. — Ist ersteres der Fall, wie z. B. in der Verbindung $H_3C{-}CH_3$, so nennt man die Bindung eine einfache; sind dagegen mehrere Affinitätseinheiten der beiden aneinander gebundenen Atome — selbstverständlich eine gleiche Zahl derselben bei beiden Atomen — zur Bindung verbraucht, so spricht man von einer mehrfachen Bindung, die man je nach der Zahl der verbrauchten Affinitätseinheiten, als doppelte, dreifache Bindung bezeichnet; in der Verbindung $HC_2{=}CH_2$ ist eine doppelte, in $HC{\equiv}CH$ eine dreifache Bindung anzunemen. — Man darf sich jedoch durch den Ausdruck mehrfache Bindung nicht verleiten lassen, anzunehmen, dass die mehrfach aneinander gebundenen Atome besonders fest mit einander verkettet seien — im Gegentheil, man findet, dass Spaltungsreactionen gerade an der Stelle der doppelten oder dreifachen Bindung viel leichter und häufiger eintreten, als bei einfachen Bindungen. — Ein wesentlicher Unterschied zwischen den Verbindungen mit mehrfacher Bindung und solchen, die keine mehrfache Bindung enthalten, besteht darin, dass erstere die Fähigkeit besitzen, Elemente oder Atomgruppen unter Auflösung der doppelten Bindung und Ueberführung derselben in eine einfache zu addiren, welche Fähigkeit letzteren abgeht; man nennt aus diesem Grunde auch erstere oftmals ungesättigte, letztere gesättigte Verbindungen. Es vereinigt sich beispielsweise die Verbindung C_2H_4 mit elementarem Chlor zu $C_2H_4Cl_2$, eine Vereinigungsfähigkeit, die der Verbindung C_2H_6 abgeht. — Auch die im früheren erwähnte Verbindung C_3H_5OH besitzt die Fähigkeit einer solchen additionellen Aufnahme von Atomen oder Atomgruppen und enthält somit eine mehrfache Bindung. Aus der Zahl der zum Molekül addirbaren einwerthigen Atome oder Atomgruppen kann man einen Schluss auf die Art der mehrfachen Bindung

ziehen. So vermag z. B. ein Molekül, das nur *eine* doppelte Bindung enthält, nicht mehr als zwei einwerthige Atome zu addiren, ein solches, das eine dreifache, oder zwei doppelte Bindungen enthält, kann zwei oder vier, aber auch nicht mehr als 4 einwerthige Atome etc. addiren.

Die wenigen, obangeführten Beispiele mögen genügen, um dem Leser eine allgemeine Vorstellung davon zu verschaffen, wie der Zweck der Constitutionsbestimmung, die Ermittellung der gegenseitigen Lage der Atome im Moleküle, durch Anwendung allgemeingiltiger Reactionen erreicht werden kann. — Je mehr solche allgemein giltige Reactionen aufgefunden werden, desto grösser wird die Wahrscheinlichkeit, die Constitution neu entdeckter oder noch nicht genügend untersuchter Verbindungen zu erkennen. Selbstverständlich gelingt dies nur dann, wenn es möglich ist, mit Hilfe glattverlaufender und in ihrem Mechanismus leicht verständlicher Reactionen von den untersuchten Körpern zu Substanzen mit bereits bekannter Constitution zu gelangen. — Es werden alljährlich eine grosse Zahl von Constitutions-Bestimmungen veröffentlicht, die auf Grundlage der eben ausgeführten Principien ausgearbeitet werden. Eine geradezu absolute Gewissheit erlangen die Resultate derselben, wenn es gelingt, den untersuchten Körper aus den einfacheren näheren Bestandtheilen, die in ihm nachgewiesen wurden, durch schrittweise synthetische Reactionen wieder herzustellen. — Schliesslich sei noch betont, dass sich die Constitutionsbestimmungen zunächst *nur* die Aufgabe gestellt haben, die Lagerung der Atome innerhalb des Moleküles nachzuweisen, ohne etwas über die *räumliche Anordnung* derselben aussagen zu wollen.

Symbolischer Ausdruck der gewonnenen Resultate. Das Molekül einer chemischen Verbindung drücken wir bekanntlich durch eine Formel aus; sind in dieser Formel einfach die Zeichen der Atome (sammt eventuellen Zahlenindices) nebeneinander gestellt, so gibt uns die Formel einfach die qualitative und quantitative Zusammensetzung, sowie das Molekulargewicht der Verbindungen, lässt uns jedoch über die Bindungsart der Atome innerhalb des Moleküls völlig im Unklaren. — Man nennt eine derartige Formel eine *empirische Formel*, wie in dem obigen Beispiel die Formel C_3H_6O, die nichts weiter aussagt, als dass ein Molekül der untersuchten Substanz aus 3 Atomen Kohlenstoff, 6 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff besteht. — Die auf Grund der Untersuchungsergebnisse über die Einwirkung des Chlorphosphors aufgestellten Formeln C_3H_5OH und C_2H_6CO zeigen uns bereits für einen Theil der im Molekül enthaltenen Elementaratome die Bindungsweise an und ermöglichen es uns dadurch, gewisse Reactionen vorauszusagen, resp. zu erklären. — Solche Formeln, die zu Erklärungen gewisser Vorgänge dienlich sind, werden aufgelöste oder *rationelle Formeln* genannt. Je nach der Art des zu erklärenden Vorganges wird die rationelle Formel eine verschiedene Gestalt annehmen. — Formeln endlich die den Anspruch erheben, über die Bindungsweise jedes einzelnen Atoms Auskunft zu ertheilen, wie $H_3C.CO.CH_3$ oder $H_2C = \overset{\displaystyle H \atop /}{C} . CH_2OH$, heissen *Constitutionsformeln*. Dieselben dienen dazu, ein Urtheil über die an den betreffenden Verbindungen möglichen Reactionen zu bekommen, sowie den Mechanismus dieser Reactionen zu erklären. — Von den zwei durch die obigen Formeln dargestellten Verbindungen ist beispielsweise nur die zweite im Stande, Additionsproducte mit Halogenen etc. zu liefern, weil nur in ihrem Molekül eine doppelte Kohlenstoff-Bindung vorkommt.

Die Einwirkung von Chlorphosphor, die Oxydation und andere chemische Vorgänge werden bei der ersten Verbindung in ganz anderer Richtung verlaufen, als bei der zweiten. Die Anwesenheit der zweifach an Kohlentoff

gebundenen Gruppe CO in der ersten Verbindung bedingt die Ersetzbarkeit des Sauerstoffatomes durch zwei Chloratome bei der Einwirkung von Chlorphosphor, das Vorkommen der Hydroxylgruppe im Molekül des zweiten Körpers die Entstehung einer Verbindung C_2H_5Cl bei derselben Reaction. — Die in der zweiten Verbindung vorhandene Gruppe CH_2OH, welche für die sogenannten primären Alkohole charakteristisch ist, bedingt die Entstehung eines Aldehydes, resp. einer Säure ohne weitere Störung des molekularen Zusammenhanges bei der Oxydation, während sich aus der Formel des ersten Körpers schliessen lässt, dass eine Oxydation nur unter Sprengung des Moleküls stattfinden könne. — Die beiden letztgenannten Arten von Formeln werden unter dem Namen Structurformeln zusammengefasst.

Isomerie und ihre Arten.

Es ist im Vorhergehenden darauf hingewiesen worden, dass Verbindungen von gleicher procentischer Zusammensetzung sich häufig in ihren Eigenschaften ganz wesentlich von einander unterscheiden. Man nennt solche Substanzen isomer und die ganze Erscheinung Isomerie (von ἴσος, gleich und μέρος, Theil, weil die betreffenden Körper aus „gleichen Theilbestandtheilen“ zusammengesetzt sind). — Diese Gleichheit der Theilbestandtheile bezieht sich natürlich auf die Elemente und nicht auf die übrigen Atomgruppirungen innerhalb des Moleküls, da ja gerade die Verschiedenheit dieser Gruppirung, die andere Constitution, den eigentlichen Grund der Isomerie bildet. Man unterscheidet nun eigentliche Isomerie, Polymerie und Metamerie, zu denen in letzter Zeit noch die sogenannte räumliche Isomerie, auch Alloisomerie oder physikalische Isomerie hinzugekommen ist.

1. Eigentliche Isomerie. Die bereits öfters erwähnten Verbindungen C_3H_5OH(Allylalkohol) und $(CH_3)_2CO$ (Aceton) stellen ein Beispiel für die eigentliche Isomerie dar; es sind die Elemente in denselben in ganz verschiedener Weise gebunden; durch Betrachtung der Constitutionsformeln

$H_2C=\overset{\overset{H}{|}}{C}-CH_2OH$ und $H_3C-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$ überzeugt man sich leicht, dass auch nicht eine Atomgruppirung, die in einem Molekül sich findet, im anderen wiederkehrt. Solche Fälle von eigentlicher Isomerie finden nur selten statt. Gewöhnlich zeigen sich in den isomeren Verbindungen gewisse, auf gleiche Art entstandene, wenn auch unter einander verschiedene Gruppen durch Vermittlung ein und desselben mehrwerthigen Elementes mit einander verbunden. Man nennt solche Verbindungen metamer.

2. Metamerie. Vergleicht man die Formel des Methyl-Amyl-Aethers $CH_3 . O . C_5H_{11}$, des Aethylbutyläthers $C_2H_5 . O . C_4H_9$ und des Dipropyläthers $C_3H_7 . O . C_3H_7$, so findet man, dass in allen drei Verbindungen je zwei einwerthige Atomcomplexe durch ein Sauerstoffatom miteinander verbunden sind; die einzelnen Atomcomplexe sind bei den verschiedenen Aethern verschieden, aber sie sind alle in gleicher Weise entstanden, nämlich dadurch, dass den sog. Paraffinen[1]) ein Wasserstoffatom entzogen wurde. Da die Summe der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome in allen drei Verbindungen die gleiche ist, so sind die Verbindungen „isomer“ (im weitern Sinne); da die durch das in allen Verbindungen gleich bleibende Sauerstoffatom verbundenen Atomgruppen auf dieselbe Weise entstanden sind, sind die Verbindungen speciell metamer. Ein ähnlicher Fall von Metamerie findet bei den isomeren Aminen[1]) statt, wo die Atomgruppen durch Stickstoff mit einander verbunden sind; es sind

---

[1]) Zu diesen Namen vergleiche unten: „Chemische Nomenclatur.“

z. B. Trimethylamin $N\begin{matrix}\diagup CH_3\\ -CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix}$, Methyläthylamin $N\begin{matrix}\diagup CH_3\\ -C_2H_5\\ \diagdown H\end{matrix}$ und Propylamin $N\begin{matrix}\diagup C_3H_7\\ -H\\ \diagdown H\end{matrix}$ metamer.

3. Polymerie. Es wurde bereits früher erwähnt, dass es Verbindungen von gleicher procentischer Zusammensetzung, aber verschiedenem Moleculargewicht gibt, es ist in solchen Fällen das Moleculargewicht der einen Verbindung stets ein Multiplum, resp. Submultiplum in dem Moleculargewicht der übrigen. So haben z. B. Formaldehyd (CH_2O), Essigsäure ($C_2H_4O_2$), Milchsäure ($C_3H_6O_3$), Traubenzucker ($C_6H_{12}O_6$), ebenso Aethylen (C_2H_4), Propylen (C_3H_6), Butylen (C_4H_3), die gleiche procentische Zusammensetzung und nur das Molekulargewicht der Verbindungen ist in der Art von einander unterschieden, dass die später aufgeschriebenen Körper ein Molekulargewicht besitzen, das ein Multiplum von dem ersten darstellt; solche Körper heissen polymer. Selbstverständlich ist die Constitution solcher polymerer Körper eine grundverschiedene und sie sind deshalb auch als Isomere im weiteren Sinne zu bezeichnen.

Polymerisation und Condensation. Bei gewissen Körperclassen kommt es häufig vor, dass sich Verbindungen von einfacherer Zusammensetzung spontan oder unter dem Einfluss geringer Mengen von Reagentien in complicirtere Körper von gleicher quantitativer Zusammensetzung umwandeln, die sich von denjenigen, aus welchen sie entstanden sind, zunächst dadurch unterscheiden, dass ihr Moleculargewicht ein Multiplum des ursprünglichen darstellt, die also Polymere ihrer Ausgangsproducte sind. Man nennt diese Erscheinung Polymerisation. Sie begegnet besonders häufig bei den Olefinen[1]) und den Aldehyden.[1]) Olefine sind blos aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzte Verbindungen, die auf je ein Atom Kohlenstoff zwei Atome Wasserstoff enthalten. Das Amylen C_5H_{10} z. B. gibt bei der Einwirkung von Zinkchlorid oder Schwefelsäure Polymere von der Formel $C_{10}H_{20}$, $C_{15}H_{30}$ und $C_{20}H_{40}$. Die Polymerisation vollzieht sich bei den Olefinen in der Art, dass doppelte Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen gelöst und die entstandenen freien Werthigkeiten zur Bindung von Kohlenstoffatomen eines zweiten, resp. dritten, oder vierten Moleküls verwendet werden. Noch grössere Neigung zur Polymerisation zeigen die Aldehyde, namentlich jene, welche nur wenige Kohlenstoffatome im Molekül enthalten. So gibt z. B. der Formaldehyd CH_2O schon bei gewöhnlicher Temperatur von selbst ein Polymeres, das als Paraformaldehyd bezeichnet wird, und dem wahrscheinlich die Formel $(CH_2O)_2$ zukommt; unter wenig veränderten Bedingungen entsteht aus demselben Formaldehyd das Trioxymethylen $C_3H_6O_3$, oder die sog. Formose $(CH_2O)_6$, ein Gemisch mehrerer Zuckerarten. Man glaubt, dass gerade die leichte Polymerisirbarkeit des Formaldehyds denselben befähigt, bei dem Assimilationsprocesse der Pflanze eine wichtige Rolle zu spielen. Aehnliche Polymerisationserscheinungen zeigen sich auch beim Acetaldehyd C_2H_4O, der unter Einwirkung geringer Mengen von Salzsäure, Schwefelsäure, Chlorzink und anderen Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur zu Paraldehyd $(C_2H_4O)_3$, bei Temperaturen unter 0^0 zu Metaldehyd (einem Polymeren, dessen Molekulargrösse noch nicht ermittelt ist) umgewandelt wird. Bei all' diesen Aldehydpolymerisationen findet Auflösung der doppelten Sauerstoffbindung statt. Aehnliche Polymerisationserscheinungen zeigen auch andere Aldehyde, wie Chloral, Propylaldehyd. Bezüglich polymerer Verbindungen gilt die Regel, dass jene Körper, welche das höhere Molekulargewicht, also

[1]) Zu diesen Namen vergleiche unten: „Chemische Nomenclatur.“

auch die complicirtere Constitution besitzen, die schwerer schmelzbaren, flüchtigen und löslichen sind.

Nicht zu verwechseln mit der Polymerisation ist die *Condensation*, eine namentlich bei Aldehyden und Ketonen häufig beobachtete Erscheinung, die darin besteht, dass sich mehrere Moleküle der von der Erscheinung betroffenen Körper mit oder ohne Austritt von Wasser unter Auftreten neuer Kohlenstoffbindungen vereinigen. So liefert z. B. Acetaldehyd bei längerem Stehen mit verdünnter Salzsäure das Aldol. — Der Unterschied zwischen der Polymerisation und Condensation besteht darin, dass in ersterem Falle *Sauerstoffwerthigkeiten* frei gemacht werden, die zur Bindung der Moleküle untereinander benützt werden, wie dies die Formel des Paraldehyds

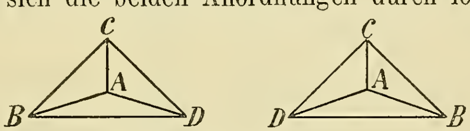
$$CH_3CH\begin{cases} O \,.\, CH \,.\, CH_3 \\ \quad\quad\quad\quad > O \\ O \,.\, CH \,.\, CH_3 \end{cases}$$

zeigt, während bei der Condensation *Kohlenstoffwerthigkeiten* frei gemacht werden, indem sich ein Wasserstoffatom des einen Moleküles mit einem Sauerstoffatom des andern zur Hydroxylgruppe vereinigt, und die so entstandenen freien Kohlenstoffwerthigkeiten zur Bindung der zwei Moleküle benutzt werden, wie dies aus der Formel $CH_3 \,.\, CHOH \,.\, CH_2 \,.\, CHO$ (für Aldol) ersichtlich ist. Findet eine derartige Condensation unter Wasseraustritt statt, indem sich die neu entstandene Hydroxylgruppe mit einem Wasserstoffatom der benachbarten CH_2-Gruppe zusammen ausscheidet, so heisst eine solche Condensation eine Aldehydcondensation, im ersteren Fall spricht man von einer Aldolcondensation. Bei der Aldehydcondensation entsteht stets ein *ungesättigter* Aldehyd, so liefert z. B. der Acetaldehyd dabei Crotonaldehyd $CH_3 \,.\, CH = CH \,.\, CHO$. In ähnlicher Weise übrigens, wie mit gleichartigen Molekülen, vermögen sich die Aldehyde, namentlich die aromatischen, unter Wasseraustritt mit Säuren und mit Ketonen zu condensiren. In analoger Weise vereinigen sich auch zwei oder mehrere Moleküle von Ketonen, Ketonsäuren etc. unter Austritt von Wasser zu Condensationsproducten, die der aromatischen Reihe angehören. So liefert das Aceton $CH_3.CO \,.\, CH_3$ unter Vereinigung dreier Moleküle und gleichzeitigem Austritt von 2 Molekülen Wasser Mesitylen $C_6H_3(CH_3)_3$, das Methyläthylketon Triäthylbenzol; aus Diacetyl $CH_3CO \,.\, CO \,.\, CH_3$ entsteht Xylochinon, aus Brenztraubensäure $CH_3CO \,.\, COOH$, Uvitinsäure etc.

Stereomerie, *Räumliche Isomerie*, auch physikalische Isomerie, Alloisomerie genannt. Bei der Constitutions-Bestimmung von Kohlenstoffverbindungen sind allmälig eine Reihe von Fällen bekannt geworden, bei welchen zweien oder mehreren Verbindungen die gleiche Constitution zugeschrieben werden muss. Derartige Substanzen, die in ihrem chemischen Verhalten gegen die zur Constitutions-Bestimmung gebräuchlichen Reagentien völlig mit einander übereinstimmen, unterscheiden sich meist nur in einigen physikalischen Eigenschaften. Den Grund für diese Unterschiede hat man dem entsprechend zunächst nicht auf chemischem, sondern auf physikalischem Gebiete gesucht und die Körper als physikalisch isomer bezeichnet. Am auffallendsten trat dieser Unterschied in dem Verhalten der Verbindungen gegen polarisirtes Licht und in der Krystallform einzelner Derivate hervor, minder deutlich auch bei anderen physikalischen Eigenschaften, wie Schmelzpunkt, Löslichkeit etc. So waren z. B. schon seit langem drei ihrer Constitution nach als völlig identisch anzusprechende Weinsäuren bekannt, von denen die eine die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts, die andere ebenso stark nach links drehte, während die dritte optisch inactiv war. Aehnliche Verschiedenheiten physikalischer und auch chemischer Natur waren bei den zwei als Maleïnsäure und Fumarsäure bekannten Verbindungen, denen man nach ihrem Verhalten gegen Reagentien dieselbe Constitution zuschreiben musste, beobachtet worden. Lange Zeit hin-

durch standen diese Erscheinungen ziemlich vereinzelt da, bis neuere Untersuchungen eine grössere Zahl ähnlicher Fälle kennen lernten, in denen Körper gleicher Constitution nicht identisch, sondern isomer sind. Erklärt wird diese Erscheinung heute durch die Annahme einer verschiedenen *räumlichen* Lagerung der Atome im Molekül auf Grund der von VAN T' HOFF aufgestellten und von WISLICENUS weiter entwickelten Anschauung, dass die vier Affinitäten des Kohlenstoffatoms im Raume gleichmässig vertheilt seien, also in gleicher Richtung, wie die in einem regulären Tetraëder von dessen Mittelpunkt nach den vier Ecken gezogenen Verbindungslinien. Dies gilt zunächst nur für gleichartige Atome; sind die Atome ungleich, so werden die Affinitätsrichtungen entsprechende Ablenkungen erfahren. Jedenfalls kann man aber die Kohlenstoffatome symbolisch durch Tetraëder darstellen, deren Ecken ihre Affinitäten, resp. Affinitätsrichtungen bedeuten. Zwei mit je einer Valenz gebundene Kohlenstoffatome lassen sich dem entsprechend durch zwei mit einer Ecke verbundene, zwei doppelt gebundene Kohlenstoffatome durch zwei mit einer Kante zusammenhängende Tetraëder darstellen; dreifach gebundene Kohlenstoffatome sind als Tetraëder darzustellen, die mit einer Fläche zusammenfallen. Die wichtigsten Principien der *Stereochemie*, wie man die Anwendung dieser Anschauungs- und Ausdrucksweise auf die Erklärung chemischer Probleme nennt, sind kurz zusammengefasst etwa folgende:

1. Wenn ein Kohlenstoffatom mit vier, unter sich verschiedenen Atomen oder Atomgruppen verbunden ist (ein solches Kohlenstoffatom heisst ein *asymetrisches*), so ist eine doppelte räumliche Anordnung der gebundenen Atome, resp. Gruppen möglich; sind dieselben allgemein durch A B C D bezeichnet, so lassen sich die beiden Anordnungen durch folgende Formelbilder wiedergeben:



Es ist ersichtlich, dass diese beiden Tetraëder nicht zur Deckung gebracht werden können, so dass die mit gleichen Buchstaben bezeichneten Ecken aufeinander erfallen. Sie verhalten sich zu einander etwa wie die rechte Hand zur linken, oder wie ein Gegenstand zu seinem Spiegelbilde.

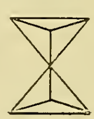
Man ersieht nun leicht, dass jene Eigenschaften, die von der räumlichen Anordnung der Atome abhängig sind, bei den zwei durch obige Formelbilder dargestellten Verbindungen verschieden sein werden, während jene Eigenschaften, die nur von der Constitution abhängen, in beiden Fällen die gleichen sein werden. Für die räumliche Anordnung der Atome ist der Name *Configuration* gebräuchlich, so dass man stereomere Verbindungen als solche von gleicher Constitution, aber verschiedener Configuration zu definiren hätte.

Ist in dem oben besprochenen einfachsten Falle z. B. das optische Drehungsvermögen von der Configuration abhängig, so wird, wenn die durch 1. dargestellte Verbindung rechtsdrehend ist, die durch 2. dargestellte zufolge der entgegengesetzten Anordnungsrichtung der Bestandtheile ebenso stark linksdrehend sein. Wenn eine gleiche Zahl von Molekülen der rechts und linksdrehenden Modification (die man jetzt gewöhnlich durch ein den Namen oder der Formel vorgesetztes d (= dextrogyr) oder l (= lävogyr) unterscheidet), miteinander vereinigt sind, so entsteht eine Substanz, die optisch inactiv ist. — Eine glänzende Bestätigung hat diese Theorie bei den Milchsäuren erhalten.

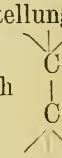
Die sogenannte Aethylidenmilchsäure $CH_3-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-COOH$ enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom; es ist demnach zu erwarten, dass dieselbe in einer rechts- und linksdrehenden, sowie in einer inactiven Modification

auftreten wird. Letztere war schon seit langem bekannt, sie entsteht bei allen synthetischen Bildungsweisen der Milchsäure. Auch die d-Milchsäure war in der Fleischflüssigkeit gefunden worden. Erst in den letzten Jahren ist es gelungen, durch Aussaat einer besonderen Bacterien-Art, des Bacillus levolacticus aus der inactiven Milchsäure die linksdrehende Modification darzustellen. Dieselbe weist in ihrem chemischen Verhalten mit den beiden übrigen Modificationen die grösste Aehnlichkeit auf, dreht aber die Ebene des polarisirten Lichtes ebenso stark nach links, als die dextrogyre Milchsäure nach rechts dreht. — Es ergibt sich aus dieser Darstellungsweise, dass die inactive Milchsäure thatsächlich aus gleich viel Molekülen der rechts- und linksdrehenden Modification besteht, von denen die erstere durch den Lebensprocess des Bacillus gestört wird, während letztere unverändert bleibt.

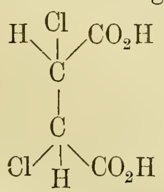
2. Wenn zwei asymmetrische Kohlenstoffatome mit je einer Affinität aneinander gebunden sind, so können folgende zwei Fälle eintreten: a) die Anordnung der Atome oder Atomgruppen erfolgt bei beiden Kohlenstoffatomen in demselben Sinn, so dass die durch die Configuration bedingten Eigenschaften in verstärktem Maasse auftreten; b) die Anordnung erfolgt bei dem einen Kohlenstoffatom im entgegengesetzten Sinne, wie beim andern, es wirken die durch die Configuration der einen Molekülhälfte bedingten Eigenschaften den durch die Configuration der anderen Hälfte verursachten entgegen, es findet also eine Abschwächung dieser Eigenschaften statt und wenn dieselben, z. B. das Drehvermögen in beiden Molekülhälften gleich gross, aber entgegengesetzten Sinnes sind, so heben sie sich vollständig auf; der Körper erscheint somit in dem angedeuteten Falle optisch inactiv. — Die bildliche Darstellung zweier mit einander verbundenen Kohlenstoffatome geschieht durch zwei mit der Spitze zusammenhängende Tetraëder



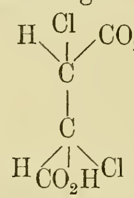
oder symbolisch durch



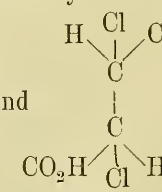
Die beiden Atome können bei einfacher Bindung wohl zunächst unabhängig von einander um ihre gemeinsame Axe rotiren. — Jedoch ist es nicht wohl anzunehmen, dass die an das Kohlenstoffatom gebundenen Molekülbestandtheile auf die an das andere Kohlenstoffatom gebundenen völlig ohne Wirkung seien; sie müssen im Gegentheil nach Maassgabe ihrer gegenseitigen Anziehung eine richtende, orientirende Wirkung auf einander ausüben, zufolge welcher unter den möglichen Configurationen besonders häufig eine bestimmte, sogenannte „begünstigte" Stellung der Atome eingenommen wird. Wenn z. B. wie bei den Dichlorbernsteinsäuren, die an beiden asymmetrischen Kohlenstoffatomen wiederkehrenden Atome, resp. Gruppen H, Cl und CO_2H sind, so werden drei Configurationen möglich sein, die sich symbolisch durch



(I),



(II) und



(III)

wiedergeben lassen. Zufolge der starken Anziehung zwischen Wasserstoff und Chlor aber wird die erste Configuration, bei der H und Cl einander am nächsten stehen, die häufigst vorkommende, die „begünstigte" sein.

Es ist selbstverständlich theoretisch nicht ausgeschlossen, dass die orientirenden Wirkungen der letztbesprochenen Anziehungskräfte die freie Drehung der Molekularhälften ganz aufheben können. Hieher gehörige Fälle sind bis jetzt noch nicht mit Sicherheit bekannt.

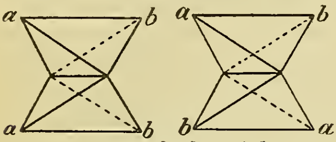
Zur näheren Besprechung der beiden oben angeführten Einzelfälle eignen sich namentlich die **Weinsäuren**. Es gibt vier verschiedene Weinsäuren, die alle der Constitutionsformel

$$\begin{array}{c} \;H\;\;\;H \\ \;|\;\;\;\;| \\ COOH\,.\,C - C\,.\,COOH \\ \;|\;\;\;\;| \\ \;OH\;OH \end{array}$$

entsprechen. Wie aus dieser Formel ersichtlich, sind im Molekül der Weinsäure zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten; die Anordnung der Gruppen H, OH, COOH kann nun bei beiden Kohlenstoffatomen dieselbe sein oder sie ist bei dem zweiten Kohlenstoffatom jener beim ersten entgegengesetzt. Durch die Anordnung der Atome wird eine optische Activität hergestellt; bewirkt die in einem gewissen Sinne erfolgende Anordnung die Fähigkeit, die Polarisationsebene nach rechts zu drehen, so bewirkt die im entgegengesetzten Sinne stattfindende Anordnung die Fähigkeit der Linksdrehung. Sind nun zwei rechtsdrehende Molekülhälften miteinander verbunden, was man, wenn d eine dextrogyre Molecularhälfte oder Atomgruppirung überhaupt bezeichnet, symbolisch etwa durch $\begin{array}{c} d \\ | \\ d \end{array}$ darstellen kann, so ist das ganze Molecül rechtsdrehend; ebenso wird ein aus zwei linksdrehenden Hälften bestehendes Molekül $\begin{array}{c} l \\ | \\ l \end{array}$ linksdrehend sein, u. zw. ebenso stark, als jenes erstere rechtsdrehend ist. Vereinigt sich ferners eine rechts- und eine linksdrehende Hälfte zu einem Molekül $\begin{array}{c} d \\ | \\ l \end{array}$, so entsteht ein optisch inactiver Körper, indem die durch eine Molekülhälfte bewirkte Linksdrehung durch die gleich grosse, aber entgegengesetzt gerichtete Rechtsdrehung des anderen Moleküls wieder aufgehoben wird. Eine inactive Weinsäure entsteht aber auch durch Vereinigung gleich vieler Moleküle der d- und l-Modification; der wesentliche Unterschied zwischen beiden Arten besteht darin, dass in letzterer active Moleküle von entgegengesetzter Wirksamkeit enthalten sind, während erstere aus an und für sich inactiven Molekülen besteht. Dieser Unterschied in der Zusammensetzung bewirkt auch Unterschiede im Verhalten der beiden Verbindungen. Während sich z. B. die letztere, als **Traubensäure** (Acidum racemicum) bezeichnete Substanz, deren Zusammensetzung sich unter Zugrundelegung der obigen Bezeichnungsweise durch $\begin{array}{c} l \\ | \\ l \end{array} + \begin{array}{c} d \\ | \\ d \end{array}$ wiedergeben lässt, durch Einwirkung gewisser Bacterien, ferner durch Darstellung einzelner Salze in ihre Bestandtheile zerlegen, d. h. in eine rechts- und eine linksdrehende Modification spalten lässt, ist dies bei der durch $\begin{array}{c} d \\ | \\ l \end{array}$ dargestellten, sogenannten Mesoweinsäure nicht möglich. — Es kommen nun bei allen Substanzen, die zwei asymmetrische Kohlenstoffatome von gleicher Wirksamkeit im Molekül enthalten, zwei inactive Modificationen vor, deren erstere durch Vereinigung einer gleichen Zahl rechts- und linksdrehender Moleküle entstanden und in optisch active Bestandtheile spaltbar ist, während die andere Modification, die durch Compensation der optischen Wirksamkeit der einzelnen Atomgruppen innerhalb des Moleküls entstanden ist, in optisch active Bestandtheile **nicht** gespalten werden kann. Man nennt erstere Verbindungen, da sie ein der Traubensäure analoges Verhalten zeigen, allgemein racemische Modificationen. Die Spaltung derselben in ihre activen Bestandtheile geschieht

entweder mittels Aussaat von gewissen Pilzarten, wie Penicillium glaucum, Schizomyceten-Species etc., oder durch Krystallisation bestimmter Salze, wie z. B. des Natrium-Ammoniumracemats bei Weinsäure, der Salze mit Cinchonin oder andern optisch activen Basen bei den meisten übrigen hieher gehörigen Säuren.

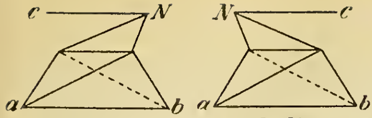
3. Sind zwei Kohlenstoffatome durch je zwei Affinitäten mit einander vereinigt, so besitzt das System keine freie Beweglichkeit mehr. Bindet jedes Kohlenstoffatom zwei Atome der Gruppen a und b, so können bei gleicher Constitution zwei Körper von verschiedener Configuration entstehen, wie sich aus den Formelbildern unten ergibt:



oder symbolisch $\begin{matrix} a-C-b \\ \| \\ a-C-b \end{matrix}$ I. und $\begin{matrix} a-C-b \\ \| \\ b-C-a \end{matrix}$ II.

In I. befindet sich a zu a in correspondirender, plansymmetrischer Stellung, in II. hingegen in centrisch-symmetrischer (axialsymmetrischer) Stellung. Die Entfernung der beiden Gruppen a ist nicht dieselbe in beiden Fällen; es wird daher auch die gegenseitige Beeinflussung derselben eine für die zwei Fälle verschieden starke sein, d. h. die Verbindungen werden sowohl chemische, als physikalische Unterschiede zeigen. Als Beispiel für die Anwendung dieser Anschauungsweise zur Erklärung des chemischen Verhaltens stereoisomerer ungesättigter Verbindungen diene die Fumar- und Maleïnsäure. Beide Säuren haben die Constitution $\begin{matrix} H\diagdown & & \diagup H \\ & C = C & \\ HO_2C\diagup & & \diagdown CO_2H \end{matrix}$. Nach VAN T' HOFF kommt nun der ersteren die Configuration $\begin{matrix} HO.OC-C-H \\ \| \\ H-C-COOH \end{matrix}$, der letzteren die $\begin{matrix} H-C-COOH \\ \| \\ H-C-COOH \end{matrix}$ zu. Bei der Maleïnsäure sind die beiden COOH-Gruppen in plansymmetrischer Stellung, sie kann deshalb leichter in ein Anhydrid übergehen, als die Fumarsäure, bei der diese Gruppen in Folge ihrer axialsymmetrischen Stellung weiter von einander entfernt sind. Die Uebergänge zwischen Maleïnsäure- und Fumarsäure-Derivaten erklären sich meist daraus, dass intermediär unter Lösung der doppelten Bindung eine Anlagerung von Atomen oder Atomgruppen stattfindet, hierauf durch Drehung das Molekül in die begünstigte Stellung kommt, in welcher wieder Abspaltung der Atomgruppen unter Neubildung der doppelten Bindung auftritt. Die weitere Entwicklung dieser Anschauungen und ihre Anwendung zur Erklärung einer grossen Zahl bisher unverständlicher Isomeriefälle ist namentlich WISLICENUS zu danken. Man nennt jene Körper, die der Configuration $\begin{matrix} a-C-b \\ \| \\ a-C-b \end{matrix}$ entsprechen, maleïnoide, jene der Configuration $\begin{matrix} a-C-b \\ \| \\ b-C-a \end{matrix}$ fumaroide Substanzen. Auf Grund dieser Theorie wurden auch Isomeriefälle bei ungesättigten Verbindungen (Chlorpropylen etc.) aufgefunden, die man früher übersehen hatte.

4. Auch andere Elemente, als Kohlenstoff können zum Auftreten stereomerer Verbindungen Anlass geben. Am sichersten ist dies bis jetzt für den Stickstoff nachgewiesen, u. zw. in jenen Fällen, in denen er dreiwerthig fungirt. Nimmt man nämlich an, dass die drei Affinitäten des Stickstoffs nicht in einer Ecke wirken, sondern in ähnlicher Weise, wie von einer Ecke eines Tetraëders gegen die drei übrigen Ecken hin, so sind von einer Verbindung der Constitution $\begin{matrix} a\diagdown & \\ & C=N-c \\ b\diagup & \end{matrix}$ zwei Configurationen denkbar:



oder schematisch

```
a—C—b           a—C—b
  ||      I. und  ||      II.
  N—c             c—N
```

Auch hier wird die verschiedene Entfernung der Gruppen, resp. Atome a und c in I. und II. eine verschieden starke wechselseitige Beeinflussung derselben und dadurch eine Verschiedenheit in den Eigenschaften der zwei Verbindungen hervorrufen. Diese namentlich von HANTZSCH und WERNER ausgebildete Anschauungsweise dient hauptsächlich zur Erklärung von Isomerieerscheinungen, wie sie bei Ketoximen (Reactionsproducte zwischen Ketonen und Hydroxylamin) beobachtet wurden.

Besonders hervorzuheben wäre am Schluss der Besprechung über die Isomerie von Verbindungen noch, dass man sich durch den Umstand, dass zur Erklärung der einzelnen Fälle von Isomerie durchwegs Kohlenstoffverbindungen herangezogen wurden, durchaus nicht zu dem Glauben verleiten lassen darf, dass nur bei solchen Verbindungen Isomerien vorkommen. Es gibt im Gegentheil kein einziges Element, das nicht unter Umständen zu Isomerie Veranlassung geben könnte; ich erinnere hier nur an die Derivate der symmetrischen und unsymmetrischen schwefligen Säure, der dibasischen und tribasischen phosphorigen Säure, an die bei den Chrom- und Platin-Verbindungen beobachteten eigenartigen Isomeriefälle und ähnliches mehr, dessen detaillirtere Besprechung den Rahmen einer allgemeinen Einleitung in die Chemie überschreiten würde.

Von besonderer Wichtigkeit ist die Lehre von der Stereomerie durch ihre Anwendung zur Erklärung des Verhaltens der verschiedenen Zuckerarten geworden. Die speciellen Isomerieerscheinungen, welche bei den sogenannten aromatischen Verbindungen auftreten, sind, da sie durch die eigenthümliche Constitution des letzteren bedingt sind, bei denselben abzuhandeln.

Allotropie. Eine der Polymerie bei der Verbindung ganz analoge Erscheinung ist die bei einzelnen Elementen auftretende Allotropie. — Im Laufe dieser Einleitung wurde schon zu wiederholtenmalen darauf hingewiesen, dass die Moleküle der Elemente im freien Zustande aus gleichartigen Atomen zusammengesetzt sind. So besteht z. B. das Wasserstoffmolekül aus 2 Atomen (H_2), ebenso das Molekül Chlor (Cl_2), Sauerstoff (O_2) etc. — Bei manchen Elementen nun kommt es vor, dass sich die Atome in verschiedener Zahl zu untereinander verschiedenen Molekülen vereinigen; z. B. gibt es ausser dem gewöhnlichen Sauerstoff (mit Molekülen O_2) noch eine andere, durch eigenthümlichen Geruch und energischere Wirksamkeit ausgezeichnete Modification desselben, die aus Molekülen der Formel O_3 (Ozon) besteht. Der Schwefeldampf enthält bei 500° zu Folge der Dampfdichtebestimmung Moleküle der Formel S_6, bei 1000° besteht er nur mehr aus Molekülen der Formel S_2. Diese wenigen Beispiele, die sich leicht noch vermehren liessen, zeigen, dass manche Elemente die Fähigkeit besitzen, Moleküle von verschiedenem Molekulargewicht zu geben. Die so enstandenen Körper weisen, trotzdem sie aus denselben, untereinander gleichartigen Atomen zusammengesetzt sind, eine Verschiedenheit in ihren Eigenschaften auf, die lebhaft an das ähnliche Verhalten der isomeren, speciell der polymeren Verbindungen erinnert. Man nennt solche, nur durch die Molekulargrösse von einander unterschiedene Modificationen ein und desselben Elementes allotrope Modificationen und die Erscheinung selbst Allotropie. Durch Allotropie erklärt man z. B. das Auftreten des Kohlenstoffes als Kohle, Graphit und Diamant, die Existenz eines gelben, rothen und metallischen Phosphors etc. Im Allgemeinen gilt auch hier die Regel, dass die Körper mit höherem Molekulargewicht die weniger leicht flüchtigen und schmelzbaren, sowie die in chemischer Beziehung trägeren sind; Ausnahmen kommen vor, wie z. B. Ozon trotz seines

höheren Molekulargewichtes energischere Wirkung entfaltet, als gewöhnlicher Sauerstoff.

Tautomerie. Ein eigenthümliches Widerspiel zur Isomerie bietet die als Tautomerie bekannte Erscheinung, dass ein und dieselbe Substanz, je nach den auf sie einwirkenden Reagentien, respective den Reactionsbedingungen sich in der Weise verschieden verhält, dass man ihr mit gleicher Berechtigung zwei verschiedene Constitutionsformeln zuschreiben kann. So verhält sich z. B. die Acetessigsäure ($C_4H_6O_3$) bei vielen Reactionen so, als ob ihr die Formel $CH_3 . CO . CH_2 . COOH$ zuzuschreiben wäre, während andere Reactionen desselben Körpers nur durch die Constitutionsformel

$$\overset{OH}{CH_3C{=}CH . COOH}$$

erklärt werden können. Ebenso leiten sich von der Blausäure, Cyansäure, Sulfocyansäure und dem Cyanamid, sowie von den bezüglichen Polymeren je zwei Classen isomerer Derivate ab, die durch ihre Spaltproducte scharf von einander unterschieden sind; aus beiden Classen von Derivaten erhält man aber nur ein und dieselbe Muttersubstanz, die unter Einwirkung verschiedener Reagentien bald das eine, bald das andere Derivat liefert; so reagirt Blausäure, resp. ihre Salze bald in der Art, als ob sie die Constitution H—C≡N (mit dreiwerthigem Stickstoff) besässe, bald als ob sie nach der Formel C≡N—H (mit 5-werthigem Stickstoff) zusammengesetzt wäre. — Man nimmt in diesen und ähnlichen hieher gehörigen Fällen (Phloroglucin, Sulfoharnstoff, Isatin etc.) an, dass den Substanzen thatsächlich beide Constitutionsformeln zukommen, indem durch Wanderung eines Wasserstoffatomes innerhalb des Moleküles abwechslungsweise die beiden Bindungsformen entstehen, so dass sie bald nach dieser, bald nach jener Form reagiren können. Da diese Umwandlung der einen Formel in die andere stets durch Wasserstoffwanderung zu erklären ist, hat man für die beiden Formeln, die einer tautomeren Substanz zukommen, den Ausdruck Wasserstoffisomere eingeführt. Das Eintreten des Bindungswechsels bei tautomeren Substanzen wird als Desmotropie bezeichnet, und indem man die Existenz zweier Wasserstoffisomeren als wirklich annimmt, spricht man wohl auch von desmotropen Substanzen. Wenn das wanderungsfähige Wasserstoffatom durch andere Atome (Gruppen) ersetzt wird, so tritt Desmotropie nicht ein.

Eintheilung der Chemie.

Bald nach Beginn einer wirklich wissenschaftlichen chemischen Forschung wurde es üblich, diejenigen Substanzen, die sich im lebenden Organismus vorfinden, für sich abgesondert von den übrigen Körpern abzuhandeln. Da es anfänglich nicht gelang, diese Substanzen im Laboratorium auf künstlichem Wege darzustellen, so glaubte man, es sei eine besondere, nur im lebenden Organismus wirksame Kraft zu ihrer Bildung nothwendig. Man bezeichnete diese Kraft als Lebenskraft und trennte die durch diese „Lebenskraft“ entstandenen Verbindungen als „organische Substanzen“ von den anderen Verbindungen ab, die man als anorganische bezeichnete. — Diese organischen „Substanzen“ enthielten der Hauptsache nach Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Später allerdings stellte es sich heraus, dass auch die „organischen Substanzen“ sich auf synthetischem Wege ohne Vermittlung der geheimnisvollen Lebenskraft darstellen lassen und ein principieller Unterschied zwischen ihnen und den übrigen Verbindungen nicht besteht. Nichtsdestoweniger hat man aus Rücksicht für die Uebersichtlichkeit der Behandlung die Trennung in organische und anorganische Chemie beibehalten und handelt in ersterer nur die Kohlenstoffverbindungen, in letzterer die Verbindung aller anderen Elemente ab. — Begründet ist dieses Verfahren darin, dass die Zahl der Kohlenstoffverbindungen, die durch neu aufgefundene oder dargestellte Körper sich stetig vermehrt, bereits jetzt grösser

ist, als die aller anderen Verbindungen zusammengenommen. — Die häufig beliebten Eintheilungen der Chemie in wissenschaftliche, technische, pharmaceutische, medicinische Chemie u. s. w. sollen selbstverständlich nicht bedeuten, dass etwa der Techniker eine andere Chemie brauche, als der Mediciner, dass die technischen Vorgänge nach anderen Naturgesetzen stattfinden, als die bei wissenschaftlichen Untersuchungen etc., sondern sollen nur den speciellen Zweck andeuten, zu dessen Erreichung die Anwendung der allgemein giltigen chemischen Gesetze erfolgt.

Chemische Nomenclatur.

Die Namengebung in der Chemie bezieht sich sowohl auf Körper, als auf Vorgänge. Für gewisse Classen von Körpern werden Namen aufgestellt, die häufig zur Bildungsweise oder Constitution in Beziehung stehen, oder an einen ganz besonders hervorragenden Vertreter dieser Classen erinnern. — Sobald man in dem Namen eines Einzelkörpers einen derartigen Classennamen enthalten findet, so weiss man, dass der betreffende Körper alle für die Classe charakteristischen Eigenschaften und Reactionen zeigen wird. — In der Regel werden solche Classennamen zunächst für einzelne, typische Vertreter der Classe geschaffen und durch Vergleich der Eigenschaften einer grösseren oder geringeren Zahl solcher Einzelsubstanzen der allgemeine Classencharakter erschlossen. Dabei kommt es nun häufig vor, dass später Substanzen entdeckt werden, die ihrem ganzen Verhalten nach in die Classe hineingehören, aber in einer oder mehreren früher für wesentlich gehaltenen Eigenschaften differiren. Es modificirt sich in solcher Weise im Laufe der Zeit allmälig das Vorstellungsbild, das mit dem Classennamen associirt wurde in mehr oder minder erheblichem Maasse; mitunter geht diese Modificirung soweit, dass nur mehr der Name übrig bleibt, und der mit demselben zu verbindende Begriff ein ganz anderer geworden ist, als der ursprüngliche. Eine solche Wandlung hat z. B. der Begriff der „organischen Verbindungen" erfahren, der ursprünglich Substanzen bedeutete, die nur mit Hilfe der Lebenskraft im thierischen oder pflanzlichen Organismus entstehen können, während man heute darunter einfach die Verbindungen des Kohlenstoffes versteht, ohne Rücksicht auf die Art ihrer Entstehung. — Bei anderen solchen Classennamen hat es sich gezeigt, dass die unter diesem Namen zu vereinigenden Substanzen so vielerlei Abweichungen in ihrem Verhalten zeigen, dass es kaum noch möglich ist, ein gemeinsames Merkmal aufzufinden, das allen Körpern dieser Classe und andererseits nur den Körpern dieser Classe zukäme; ein solcher Fall liegt z. B. bei den „Säuren" vor, für die sich thatsächlich keine umfassende und ausschliessende Definition geben lässt. Der Grund für diese Erscheinung liegt darin, dass dasjenige, was man als ein Charakteristicum jeder Einzelsubstanz der Classe betrachtet hatte, vielmehr als das Product der Wechselwirkung verschiedener Substanzen aufzufassen ist; nur so erklärt es sich, dass manche Körper, wie z. B. Aluminiumhydroxyd sowohl saure, als basische Eigenschaften entwickeln können. Obzwar nun eine vorgeschrittenere Erkenntnis des Sachverhalts, wie wir heute über sie verfügen, eigentlich die Abschaffung derartiger, blos sogenannter Classennamen erfordern würde, werden dieselben doch aus praktischen Rücksichten meist beibehalten und müssen daher in einer Besprechung der chemischen Nomenclatur aufgeführt werden; übrigens wird an geeigneter Stelle auf etwaige Mängel oder Unrichtigkeiten in der sprachlichen Bezeichnung chemischer Substanzen und Vorgänge hinzuweisen sein.

A. Nomenclatur chemischer Substanzen. — Die allgemeinen chemischen Namen, d. h. jene, welche die Begriffe vom grössten Umfang bezeichnen sollen, als einfache und zusammengesetzte Körper, Gemisch und Verbindung, organische und anorganische Verbindungen sind bereits früher

eingehend besprochen worden. Bei den organischen Verbindungen wäre noch hinzuzufügen, dass man usuell eine kleine Zahl von Kohlenstoffverbindungen (solche zumeist, die nur 1 Atom C im Molekül enthalten), bei den anorganischen Substanzen abzuhandeln pflegt. Jede der oben bezeichneten grossen Körperclassen hat nun weiterhin gewisse Nomenclatureigenthümlichkeiten, die im Folgenden besprochen werden sollen.

1. Nomenclatur der Elemente. Die Bezeichnungen Metalle und Nichtmetalle, Leicht- und Schwermetalle, edle und unedle Metalle, Alkalimetalle, Erdalkalimetalle und Erdmetalle sind ebenfalls bereits früher erörtert. Unter den Nichtmetallen unterscheidet man ein-, zwei-, drei- und vierwerthige Nichtmetalle, Ausdrücke, die einer weiteren Erläuterung nicht bedürfen. Die zur Gruppe der einwerthigen Nichtmetalle gehörigen Elemente Fluor, Chlor, Brom, Jod fasst man unter dem Namen Halogene zusammen, weil diese 4 Elemente die Fähigkeit besitzen, sich mit Metallen additionell zu Verbindungen von salzartigem Charakter zu vereinigen, durch welche Fähigkeit sie sich wesentlich von den übrigen nichtmetallischen Elementen unterscheiden. (Näheres über die allgemeinen Eigenschaften der Halogene siehe bei Besprechung der VII. Horizontalreihe des periodischen Systems).

2. Nomenclatur der Verbindungen. a) *Allgemeines.* Für die Benennung der chemischen Verbindungen sind allgemein giltige Principien nicht wohl zu geben. Am einfachsten ist die Namenbildung bei den aus zwei Elementen bestehenden Verbindungen; der Name kann hier durch einfaches Aneinanderfügen der Namen beider Elemente gebildet werden, wobei die Regel gilt, dass bei Verbindungen aus Metall und Nichtmetall der Name des letzteren vorausgeht, z. B. Schwefeleisen, Chlorkalium. Doch ist es ebenso gebräuchlich, den Namen der Verbindungen in der Art zu bilden, dass der volle oder verkürzte Name des Nichtmetalles, mit der Ableitungssilbe id versehen an den Namen des damit verbundenen Elementes angehängt wird: Kaliumchlorid, Natriumsulfid, Eisenoxyd etc. und man bezeichnet allgemein die Verbindungen des Chlor mit einem zweiten Element als Chloride, die des Sauerstoffes als Oxyde etc. Da sich aber zwei Elemente oft in mehreren Gewichtsverhältnissen zu chemischen Verbindungen vereinigen, so müssen diese verschiedenen Substanzen auch in der Benennung als solche gekennzeichnet werden. Dazu sind zwei Methoden üblich; die eine, rationellere, bezeichnet durch Vorsetzung einer Zahlsilbe vor das den Gruppencharakter andeutende Ableitungswort die Anzahl der Atome des Elementes im Molekül der Verbindungen. So heisst Arsentrioxyd die Verbindung des Arsens, die 3 Atome Sauerstoff im Molekül, Arsenpentoxyd jene, die 5 Atome desselben enthält. Eine andere, minder rationelle Bezeichnungsweise, nimmt irgend eine — nicht immer nach wissenschaftlichen Gründen gewählte — Verbindung gleichsam als Normal-Verbindung an und bezeichnet das Vorhandensein grösserer oder geringerer Mengen des einen Bestandtheiles in anderen Verbindungen durch Zusatz von Vorsilben, resp. Abänderung der Ableitungssilben. Beide Arten von Bezeichnungsweisen finden sich bei den Sauerstoff-Verbindungen und mögen dieselben hier kurz an einigen Beispielen erläutert werden.

Oxyde. Es gibt nur wenige Elemente, die mit Sauerstoff blos eine Verbindung liefern; zumeist sind mehrere derselben bekannt, bei denen die Sauerstoffmengen natürlich dem Gesetz der multiplen Proportion gemäss sind. Die Benennung erfolgt in vielen Fällen unter Angabe der im Molekül enthaltenen Sauerstoffatome: SO_2 wird Schwefeldioxyd, SO_3 Schwefeltrioxyd genannt, weil ersteres zwei, letzteres drei Atome Sauerstoff per Molekül enthält. In gleicher Weise erklärt sich der Name Wasserstoffmonoxyd für H_2O, Wasserstoffdioxyd für H_2O_2; die Verbindung Fe_2O_3 wird Eisensesquioxyd genannt, weil auf 1 Atom Eisen darin $1^1/_2$ Atome Sauerstoff kommen u. s. w. An-

dererseits war bei vielen Substanzen ursprünglich nur je eine Sauerstoffverbindung bekannt, die als Oxyd schlechtweg bezeichnet wurde, z. B. K_2O Kaliumoxyd. Später wurden nun Verbindungen aufgefunden, die bald mehr, bald weniger Sauerstoff enthielten, als die Oxyde; erstere wurden als Superoxyde (Hyperoxyde); letztere als Oxydule, zuweilen auch als Suboxyde bezeichnet. Als charakteristisch für die Superoxyde wird die Fähigkeit angesehen, beim Behandeln mit Oxysäuren Sauerstoff abzugeben und beim Erwärmen mit Salzsäure Chlor zu entwickeln. Beim Mangan gibt es ausser dem eigentlich sogenannten Manganoxyd Mn_2O_3, das in seiner Zusammensetzung dem Eisensesquioxyd analog ist, noch ein Manganoxydul MnO, das weniger, und ein Mangansuperoxyd MnO_2, das mehr Sauerstoff enthält, als jenes. Die Fähigkeit der Salzbildung bei der Einwirkung von Säure kommt nur den beiden ersten Verbindungen zu, während die letzte beim Behandeln mit Säuren Sauerstoff abgibt. Aber auch mit den bis jetzt angeführten Bezeichnungen reicht man bei manchen Elementen nicht aus; so gibt das Mangan ausser den obigen Sauerstoffverbindungen noch eine solche der Formel Mn_3O_4, die man als Additionsproduct von Mn_2O_3 und MnO auffassen kann und demzufolge als Manganoxyduloxyd bezeichnet. Solche Oxyduloxyde kommen auch bei anderen Elementen, wie Eisen etc. vor.

Dasselbe, was hier über die Oxyde besprochen wurde, gilt auch — mutatis mutandis — für die Verbindungen der Elemente mit Schwefel und den Halogenen. Den Oxyden entsprechen die Sulfide, Chloride, Bromide, Jodide, Fluoride, den Oxydulen die Sulfüre, Chlorüre, Bromüre, Jodüre (die durchwegs weniger des betreffenden Elementes enthalten), den Superoxyden die Supersulfide, Perchloride (Hyperchloride) etc.

Auch die Bezeichnung durch Zahlsilben ist bei diesen Verbindungen üblich; so heisst man die Verbindung $MnCl_4$ Mangantetrachlorid, K_2S Kaliummonosulfid, K_2S_2 Kaliumdisulfid, K_2S_3 Kaliumtrisulfid, K_2S_4 Kaliumtetrasulfid, K_2S_5 Kaliumpentasulfid. Jene Verbindungen, die mehr als ein Atom Schwefel pro Molekül enthalten, werden häufig auch mit dem gemeinsamen Namen Polysulfide oder Polysulfurete bezeichnet.

Saure und basische Oxyde, Säuren, Basen, Salze. Manche Oxyde haben die Fähigkeit, sich mit Wasser chemisch zu verbinden. Die dabei entstehenden Substanzen, die man als Hydroxyde bezeichnet, sind nicht bei allen Oxyden von gleicher Natur; es gibt Oxyde, deren Verbindungsproducte mit Wasser sich durch einen sauren Geruch und Geschmack auszeichnen und die man deshalb als Säuren bezeichnet hat; zumeist sind dies die Oxyde der Nichtmetalle. Wegen dieser Fähigkeiten, mit Wasser Säure zu liefern, nennt man diese Oxyde auch saure Oxyde und da aus den entstandenen Säuren durch Entziehung von Wasser wieder die ursprünglichen Oxyde zurückgebildet werden, so bezeichnet man dieselben auch als Säureanhydride. — Eine andere Reihe von Oxyden, zumeist die der Metalle, vereinigt sich mit Wasser zu laugenhaft schmeckenden, die Haut schlüpfrig machenden Verbindungen, die man als Basen bezeichnet; die Oxyde selbst werden demzufolge als basische Oxyde, und weil sie sich durch Wasserentziehung aus den Basen wieder gewinnen lassen, als Basenanhydride bezeichnet. — Es braucht wohl nicht besonders betont zu werden, dass nicht alle Oxyde Säureanhydride oder Basenanhydride darstellen; es gibt im Gegentheil eine grosse Zahl von Oxyden, die weder saurer, noch basischer Natur sind, so z. B. das Wasser, die Superoxyde etc. Man bezeichnet solche Körper als neutrale. Auch die Regel, dass die Oxyde der Nichtmetalle saure, die der Metalle basische sind, gilt nicht ausnahmslos; es gibt auch Metalle, die neben den basischen Oxyden auch saure liefern, wie z. B. das Eisen. In solchen Fällen sind stets die sauerstoffreicheren Verbindungen die Säurenanhydride, die sauerstoffärmeren die Basenanhydride; das Chromoxydul CrO

und das Chromsesquioxyd Cr_2O_3 sind basischer, das Chromtrioxyd CrO_3 ist saurer Natur.

Die durch Lösen der sauren Oxyde in Wasser entstehenden Säuren riechen und schmecken sauer und besitzen die Fähigkeit, blauen Lakmusfarbstoff zu röthen, sogenannte „saure Reaction"; ihrer chemischen Zusammensetzung nach sind sie die Hydroxyde der in den respectiven Anhydriden mit Sauerstoff verbundenen Elemente, also zumeist Hydroxyde von Nichtmetallen. Der in ihnen enthaltene Wasserstoff ist durch Metall ersetzbar. Enthält nun eine Säure, wie dies z. B. bei der Salpetersäure NO_3H der Fall ist, pro Molekül nur ein durch Metall ersetzbares Wasserstoffatom, so wird sie eine einbasische (monohydrische) Säure genannt; solche Säuren, die mehrere ersetzbare Wasserstoffatome im Moleküle enthalten, wie SO_4H_2, PO_4H_3 etc., heissen mehrbasische (polyhydrische) u. zw. je nach der Zahl der ersetzbaren Wasserstoffatome zwei-, drei- etc. basisch (di-, tri- etc. hydrisch). Von Wichtigkeit bei dieser Definition ist die Zahl der wirklich durch Metall ersetzbaren und nicht die Zahl der überhaupt vorhandenen Wasserstoffatome; so ist die Essigsäure ($C_2H_4O_2$), trotzdem sie 4 Wasserstoffatome im Molekül enthält, doch nur eine einbasische Säure, weil von den vier vorhandenen Wasserstoffatomen nur ein einziges durch Metall ersetzbar ist. Man darf übrigens nicht glauben, dass blos durch Vereinigung saurer Oxyde mit Wasser sich Säuren bilden; es gibt eine Anzahl von Säuren, die überhaupt keinen Sauerstoff enthalten: Die Verbindungen der Halogene mit Wasserstoff riechen, schmecken und reagiren sauer, und enthalten durch Metall vertretbaren Wasserstoff, müssen somit ebenfalls als Säuren bezeichnet werden. Man nennt diese letzteren Verbindungen Haloïdsäuren, um zu bezeichnen, dass sie aus den Halogenen entstanden sind, während man die sauerstoffhaltigen Säuren als Oxysäuren zusammenfasst. In manchen Fällen gelingt es, in den Oxysäuren (resp. den Derivaten derselben) den Sauerstoff durch Schwefel zu ersetzen; solche Verbindungen heissen dann Sulfosäuren oder Thiosäuren; so existirt ein dem arsenigsauren Ammonium $AsO_3(NH_4)_3$ entsprechendes sulfarsenigsaures Salz $AsS_3(NH_4)_3$, ebenso sind Thiophosphate, Thiocarbonate etc. bekannt.

Die Frage, wie eine „Säure" zu definiren sei, ist nicht befriedigend zu beantworten; alle bisher gegebenen Definitionen umfassen entweder nicht das ganze Gebiet der gewöhnlich als Säuren bezeichneten Verbindungen oder sie sind auch auf Substanzen anwendbar, die man in Uebereinstimmung mit ihrem übrigen chemischen Verhalten zu andern Körperclassen zu rechnen pflegt. So hat man zunächst als Charakteristica der Säuren ihren sauren, essigartigen Geruch und Geschmack, sowie das Vermögen, blauen Lakmus zu röthen angeführt; aber alle diese Eigenschaften kommen nur den in Wasser löslichen Säuren zu; Kieselsäure und andere unlösliche Säuren besitzen dieselben nicht; andererseits gibt es eine Reihe von „Salzen", die sauren Geschmack und saure Reaction besitzen, und die trotzdem nicht zu den Säuren gezählt werden. Ferners hat man geltend gemacht, dass die Säuren durch Metall vertretbaren Wasserstoff besitzen; aber solcher Wasserstoff findet sich auch in den „sauren Salzen", im „neutralen" Oxyd Wasser, ja selbst in der „basischen" Verbindung Ammoniak. Dass auch die Entstehungsweise nicht zur Definition der Säuren dienen kann, ergibt sich daraus, dass dieselben sowohl aus metallischen, als auch nichtmetallischen Oxyden, ja überhaupt ohne Vermittlung eines Oxydes (bei den Haloïdsäuren) erfolgen kann. Endlich hat man noch als Eigenthümlichkeit der Säuren angegeben, dass sie mit Basen sich unter Wasseraustritt zu Salzen vereinigen können, aber diese „Charakteristik" setzt eine zutreffende Definition der Basen voraus, die ebensowenig zu geben ist, als die der Säuren.

Durch Verbindung der „basischen Oxyde“, durchwegs Metalloxyde, mit Wasser bilden sich die Basen, die, sofern sie in Wasser löslich sind, einen ätzenden, laugenhaften Geschmack besitzen, und den durch Säure gerötheten Lakmus wieder blau färben (basische oder alkalische Reaction). Die Basen enthalten Wasserstoff, der durch Säurereste substituirbar ist; auch hier unterscheidet man nach der Zahl der vertretbaren Wasserstoffatome im Molekül mono-, di-, etc. hydrische Basen. — Neben diesen sauerstoffhältigen Basen (Oxybasen), die sich mit Säuren unter Wasseraustritt zu Salzen vereinigen, gibt es noch andere sauerstofffreie Basen, als deren Typus das Ammoniak (NH_3) und seine organischen Substitutionsproducte, die Amine gelten können. Dieselben vereinigen sich additionell, d. h. also ohne Wasseraustritt mit Säuren zu „Ammoniumsalzen“; analoge Verbindungen basischer Natur sind Phosphorwasserstoff und die Phosphine, ferner Pyridin, Chinolin, viele Alkaloïde etc. Wenn in den Oxybasen Sauerstoff durch Schwefel ersetzt wird, so entstehen die „Sulfobasen“, aus denen durch Entzug von Schwefelwasserstoff sich Sulfide bilden, wie aus den Oxybasen durch Wegnahme von Wasser Oxyde entstehen.

Eine allgemein und ausschliessend giltige Definition für Basen lässt sich ebensowenig geben, wie für Säuren — aus ähnlichen Gründen, wie sie oben angegeben sind.

Bei genauerem Studium der einzelnen Verbindungen ergibt sich, dass die „saure“ oder „basische“ Natur nicht eine dem Körper als solche unveränderlich zukommende Eigenschaft ist, sondern eben so sehr durch die zur Untersuchung vorliegende Substanz, als durch das angewendete Reagens bedingt wird. So vermögen Aluminiumhydroxyd, Zinkhydroxyd und andere Hydroxyde mit den „Säuren“ Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure etc. unter Wasseraustritt sich zu Salzen zu vereinigen, verhalten sich also diesen Substanzen gegenüber basich; andererseits geben dieselben Hydroxyde mit den Basen Kaliumhydroxyd oder Natriumhydroxyd unter Austritt von Wasser salzartige Verbindungen, die in Bildung und Constitution mit den Salzen dieser letzteren Basen und der oben erwähnten Säuren völlig übereinstimmen; sie äussern also diesen Substanzen gegenüber eine deutlich saure Natur; ebenso verhält sich die „arsenige Säure“ gegen Salzsäure als Basis, indem sie Arsentrichlorid $AsCl_3$ liefert, gegen Aetzkali als Säure, indem sie in arsenigsaures Kali AsO_3K_3 übergeht. Diese Beispiele, die sich leicht noch vermehren liessen, zeigen, dass die Namen Säuren und Basen als Classennamen eigentlich keine Existenzberechtigung mehr haben; wenn man sie trotzdem beibehalten hat, so geschah dies aus Zweckmässigkeitsgründen, um eine gewisse übersichtliche Anordnung einer Zahl von chemischen Verbindungen, die sich auf Grund dieser Nomenclatur entwickelt hat, nicht zu zerstören, ohne eine andere, bessere an deren Stelle setzen zu können.

Durch Vereinigung einer Säure mit einer Base entsteht ein Salz; u. zw. liefern Oxysäuren und Haloïdsäuren mit Oxybasen unter Wasseraustritt, mit sauerstofffreien Basen unter directer Addition, Oxybasen sowohl mit Oxysäuren als mit Haloïdsäuren unter Wasseraustritt, sauerstofffreie Basen sowohl mit Oxysäuren als mit Haloïdsäuren unter directer Addition, Salze. Die Bildung der Salze verläuft demnach nach zwei Schemata; für das eine (Bildung des Salzes unter Wasseraustritt) kann die Einwirkung von Salpetersäure auf Natronlauge als Typus gelten: $NO_3H + Na\,OH = NO_3\,Na + H_2O$. — Für das zweite kann als Typus die Addition von Salzsäure zu Ammoniak angesehen werden: $ClH + NH_3 = NH_4Cl$. — Man kann übrigens auch das zweite Schema auf das erste zurückführen, wenn man die durch gewisse Erfahrungen einigermassen gestützte Hypothese gelten lassen will, dass dabei nicht das Ammoniak, Amin etc. als solches auf die Säure einwirke, sondern eine durch Aufnahme von Wasser entstandene Oxybase von der Formel $NH_4\,OH$ etc. In letztem Falle

würde auch die Addition von NH_3 und HCl sich als eine unter Wasseraustritt entstehende Vereinigung von NH_4OH mit HCl nach der Gleichung $NH_4 OH + HCl = H_2O + NH_4Cl$ deuten lassen.

Nimmt man diese Deutung an, so gilt allgemein der Satz: Salze entstehen aus Säuren und Basen unter Austritt von Wasser; sie bestehen aus einem Säurerest und einem Basenrest. Vergleicht man die Formel des Salzes KNO_3 mit der Formel der Salpetersäure HNO_3 einerseits und der Formel des Kaliumhydroxydes KOH andererseits, so sieht man, dass sich das Salz aus der Säure ableiten lässt, indem man sich den Wasserstoff der letzteren durch Metall (K) ersetzt denkt, dass es aber auch aus der Basis ableitbar ist, wenn die Gruppe OH der letztern durch den Säurerest NO_3 ersetzt vorgestellt wird.

Wenn nun in einer mehrhydrischen Säure nicht der gesammte ersetzbare Wasserstoff, sondern nur ein Theil desselben durch Metall substituirt wird, so entstehen s a u r e S a l z e, ist aller vertretbare Wasserstoff substituirt, so hat man ein n e u t r a l e s oder normales Salz; je nach der Zahl der noch im Salze vorhandenen Säure-Wasserstoffatome wird dann der Name des Salzes gebildet; so liefert die dreibasische Phosphorsäure PO_4H_3 neben den normalen Salzen $PO_4 Me_3$ (wo Me ein einwerthiges Metallatom bedeutet) noch eindrittelsaure Salze $PO_4 HMe_2$ und zweidrittelsaure Salze $PO_4H_2 Me$. Das Verhalten dieser Salze gegen Lakmus stimmt mit dem nur ihre Constitution anzeigenden Namen nicht immer überein, indem z. B. die saure Verbindung $PO_4 HNa_2$ neutral, dagegen das neutrale Salz $PO_4 Na_3$ alkalisch reagirt. Wenn umgekehrt in einer mehrhydrischen Base nicht alle ersetzbaren OH-Gruppen, sondern nur ein Theil derselben durch Säurereste ersetzt sind, so resultiren basische Salze; wenn z. B. im Calciumhydroxyd $Ca(OH)_2$ nur ein OH durch den Rest NO_3 der Salpetersäure ersetzt wird, so entsteht ein basisches Salz $Ca\langle^{OH}_{NO_3}$; durch Ersetzung aller OH-Gruppen mittels Säureresten bilden sich neutrale Salze. Bei der Einwirkung gleichhydrischer Säuren und Basen entstehen stets neutrale Salze; ist die Säure mehrhydrisch als die Base, so k a n n ein saures, aber auch ein normales Salz entstehen; ebenso kann eine mehrhydrische Base, mit einer wenigerhydrischen Säure normale oder basische Salze geben. Diese Erscheinungen sind im Einklang mit der Theorie der Bildung der Salze, nach welcher sich der in der Säure vorhandene Wasserstoff und die in den Basen enthaltenen OH-Gruppen nach Maassgabe ihrer relativen Menge ganz oder zum Theil zu H_2O vereinigen, das austritt.

Nach den eben entwickelten Grundsätzen sollte eine einbasische Säure nur normale oder basische Salze geben; nichtsdestoweniger sind aber auch saure Salze solcher Säuren bekannt; z. B. kennt man ein normales und ein saures Natriumacetat. Die Constitution solcher Verbindungen wird durch Annahme einer Molekular-Bindung zwischen dem normalen Salz und der Säure erklärt, in ähnlicher Weise, wie auch das sogenannte Krystallwasser einen integrirenden Bestandtheil gewisser Salze bildet, ohne dass es durch atomistische Verknüpfung mit dem Salzmolekül vereinigt wäre. — Aehnliche molekulare Verbindungen gehen auch zweibasische Säuren mit sauren Salzen ein; so liefert ein Molekül Oxalsäure ($C_2O_4H_2$) und ein Molekül saures Kaliumoxalat (C_2O_4HK) eine Verbindung, die man als Kaliumtetroxalat bezeichnet.

Betreffs der speciellen Namengebung einzelner Salze ist zunächst zu bemerken, dass dieselben, der bei den Säuren besprochenen Nomenclatur analog in O x y s a l z e, S u l f o s a l z e und H a l o ï d s a l z e eingetheilt werden. Letztere, durch Einwirkung von Haloïdsäuren auf Basen unter Wasseraustritt entstanden, sind identisch mit den durch directe Vereinigung der Halogene mit Metallen gebildeten Verbindungen.

Die Namen der einzelnen Salze werden nach dem Namen der Säure in doppelter Weise gebildet, entweder *a*) es wird ein vom deutschen Namen der

Säure abgeleitetes Eigenschaftswort dem Namen des Metalls (seltener dem Namen der dem Metalle entsprechenden Basis) vorgesetzt, oder *b*) es wird dem Namen des Metalles eine nach bestimmten Regeln aus dem lateinischen Namen der Säure zu bildende Ableitungsform rückwärts angefügt; so kann die Verbindung SO_4Na_2 sowohl als schwefelsaures Natrium, wie auch als Natriumsulfat bezeichnet werden. Beide Nomenclaturen hängen wesentlich mit jenen der Säuren zusammen, für die sich folgende Regel geben lässt: bildet ein Element nur eine Säure, so wird diese durch Zusatz des Wortes „Säure" zum Namen des Elementes bezeichnet: Kieselsäure, Kohlensäure etc. Bildet ein Element mehrere Säuren, so wird der Name von einer derselben, u. zw. zumeist jener, welche am beständigsten ist, in gleicher Weise wie oben gebildet: Schwefelsäure, Phosphorsäure etc. lat. Acidum sulfuricum, phosphoricum etc. Die von dieser Säure abgeleiteten Salze erhalten bei der oben sub *b*) angeführten Bezeichnungsweise die Endsilbe at, z. B. Natriumsulfat, Kaliumphosphat etc. — Säuren, die weniger Sauerstoff enthalten, als die oben besprochenen, werden durch Zufügung der Silbe ig zum Namen des Elementes bebezeichnet, der lateinische Namen geht auf osum aus: schweflige Säure, phosphorige Säure (lateinisch Acidum sulfurosum, phosphorosum); die von solchen Säuren derivirenden Salze erhalten Namen, die auf it endigen: Natriumsulfit, Kaliumphosphit. Säuren, die noch einen geringeren Sauerstoffgehalt aufweisen, als die — igen Säuren, werden durch Vorsetzung des Wortes unter, beim lateinischen Namen durch Hypo oder Sub bezeichnet: unterphosphorige Säure (Acidum hypophosphorosum, Acidum subphosphorosum); auch zur Bezeichnung der Salze dient die Vorsilbe Sub oder Hypo: Kaliumhypophosphit. Säuren, die mehr Sauerstoff enthalten, als diejenigen, deren Name ohne Zusatzsilben gebildet wird, erhalten die Vorsilbe Ueber- (lateinisch Per, Hyper), ebenso die Namen ihrer Salze: Ueberschwefelsäure, Uebermangansäure (lat. Acidum persulfuricum, hypermanganicum; Kaliumpermanganat; Natriumhypersulfat).

Einfacher ist die Bezeichnungsweise bei den Basen; ihre Namen werden gebildet, indem man dem Namen des Metalles die Silbe hydroxyd, resp. hydroxydul anfügt, je nachdem die Base sich von einem Oxyd oder Oxydul ableitet: der Name Eisenhydroxydul für $Fe\,(OH)_2$ ist nach Eisenoxydul (FeO), Eisenhydroxyd für $Fe_2\,(OH)_6$ nach Eisenoxyd ($Fe_2\,O_3$) gebildet.

Ueber die Nomenclatur organischer Basen etc. vergleiche unter *b*) specielle Nomenclatur organischer Verbindungen.

Anhangsweise sei hier noch bemerkt, dass sich Salze nicht blos durch Wechselwirkung von Säuren und Basen aufeinander bilden, sondern auch durch Einwirkung von Metallen, sowie Metalloxyden auf Säuren, durch Einwirkung von Säuren oder Basen auf andere Salze, endlich durch Wechselzersetzung zwischen Salzen selbst entstehen können. Im ersten Fall tritt das Metall direct an Stelle des Wasserstoffes, der dabei in Freiheit gesetzt wird: $Zn + SO_4H_2 = SO_4Zn + H_2$; die Einwirkung von Metalloxyden auf Säuren findet unter Wasseraustritt statt: $PbO + 2\,NO_3H = H_2O + Pb(NO_3)_2$. Die Reactionen zwischen Säuren, Basen und Salzen sind einfache Beispiele von Wechselzersetzung, wie aus folgenden Gleichungen leicht ersichtlich ist: $SO_4H_2 + 2\,NO_3Na = SO_4Na_2 + 2\,NO_3H$; — $2\,KOH + FeCl_2 = Fe(OH)_2 + 2\,ClK$; — $HgCl_2 + 2\,JK = HgJ_2 + 2\,ClK$.

Die Salze der Haloïdsäuren entstehen auch, wie oben erwähnt, durch directe Vereinigung von Halogen und Metall: $Cl + Na = ClNa$.

Radicale. Beim Studium der chemischen Vorgänge zeigt es sich, dass gewisse Atomgruppirungen bei einer Reihe von Reactionen unverändert aus einem Molekül ins andere übergehen; man nennt solche Atomgruppirungen Radicale oder Reste, ohne mit diesem Namen bezeichnen zu wollen, dass ihnen für die Constitution des Moleküls eine höhere Bedeutung zukomme, als

den übrigen Atomen, oder dass sie etwa gar innerhalb des Moleküls irgend wie selbständig als solche existiren. Da diese Atomgruppirungen nur im Molekül vorkommen, so haben sie natürlich an und für sich betrachtet, stets eine oder mehrere Bindungseinheiten frei und können somit aus Verbindungen nicht als solche abgeschieden werden; beim Versuch, sie frei zu machen, vereinigen sie sich entweder untereinander oder mit anderen Resten zu gesättigten Verbindungen. Eine besonders grosse Rolle spielen die kohlenstoffhältigen Radicale in der organischen Chemie (siehe unten), aber auch in den organischen Verbindungen hat man gewissen, durch ganze Umsetzungsreihen hindurch sich unverändert erhaltenden Atomgruppirungen bestimmte Namen beigelegt. Einige der wichtigsten sollen hier im Kurzen besprochen werden.

1. Hydroxyl nennt man die einwerthige Atomgruppirung OH, die mittels ihrer freien Sauerstoffwerthigkeit an einen anderen Bestandtheil des Moleküls gebunden ist. Die Zahl der als Hydroxyl vorhandenen Wasserstoffatome bedingt nach der heute allgemein üblichen Anschauung bei einer Säure die Werthigkeit derselben, indem nur der Hydroxylwasserstoff durch Metall ersetzbar ist; so ist die Essigsäure einbasisch, weil sie nur eine OH-Gruppe enthält ($CH_3CO . OH$). Der dreibasischen Phosphorsäure PO_4H_3 gibt man die Structurformel $PO(OH)_3$, der zweibasischen phosphorigen Säure PO_3H_3 hingegen die $HPO(OH)_2$. Es muss jedoch hier bemerkt werden, dass auch andere, nicht in Form von OH enthaltenen Wasserstoffatome durch Metall ersetzbar sind, also „sauren Charakter“ besitzen, wenn sich in der Nähe derselben elektronegative Gruppen (wie NO_2, CO . OH) befinden; so ist im Nitroaethan $NO_2CH_2 . CH_3$ ein Wasserstoffatom der Gruppe CH_2 durch Metall ersetzbar; ein ähnliches Verhalten zeigen Acetessigester $CH_3COCH_2 . COOC_2H_5$, Malonsäure $CH_2<{COOH \atop COOH}$ und andere Verbindungen; auch im Ammoniak (NH_3) ist ein Wasserstoff durch Metall ersetzbar, wie dies das Kalium- und Natriumamid NH_2K, NH_2Na beweisen. Diese wenigen Beispiele genügen, um zu zeigen, dass nicht nur an Sauerstoff gebundener Wasserstoff durch Metall ersetzbar ist und daher die Bestimmung der Werthigkeit einer Säure nach der Anzahl der im Molekül derselben enthaltenen Hydroxyle nicht ganz gerechtfertigt ist. — In ähnlicher Weise, wie in den Säuren, finden sich Hydroxylgruppen auch in den Basen, und auch hier wird die Werthigkeit derselben nach der Anzahl der Hydroxyle bestimmt; so ist KOH eine einwertige, $Ca(OH)_2$ eine zweiwertige Base etc. Versucht man Hydroxyl in Freiheit zu setzen, so verbinden sich zwei Gruppen OH zu H_2O_2 (Wasserstoffsuperoxyd).

2. Cyan heisst das Radical CN; es gibt zwei Arten dieser Atomgruppirung, eine solche, die dreiwerthigen Stickstoff enthält, so dass die Bindung der anderen Atome durch eine Kohlenstoffwerthigkeit stattfindet, und eine solche, die fünfwerthigen Stickstoff enthält, so dass die Bindung der anderen Atome durch eine Stiffstoffwerthigkeit erfolgt; die Verbindungen, welche erstere Gruppe enthalten, heissen eigentliche Cyanverbindungen, die der zweiten Art Isocyanverbindungen. Beim Versuch, Cyan frei zu machen, entsteht das sogenannte Dicyan C_2N_2.

3. Nitro-Gruppe heisst die einwerthige Atomgruppirung NO_2; die diese Gruppe enthaltenden Körper heissen Nitrokörper z. B. $C_2H_5NO_2$ Nitroäthan, NO_2SO_3H Nitrosulfonsäure etc.

4. Amidogruppe ist die einwerthige Gruppe NH_2, die man sich aus Ammoniak NH_3 durch Wasserstoffwegnahme entstanden denkt; die Amidokörper entstehen häufig durch Reduction der Nitrokörper. Die Verbindung zweier Amidogruppen ist das sogenannte Hydrazin (N_2H_4). Nicht zu verwechseln mit der Amidogruppe ist die zweiwerthige Imidogruppe NH und das einwerthige Radical Ammonium NH_4, das in den sogenannten Ammonium-Verbin-

dungen eine ähnliche Rolle spielt, wie die Metalle in ihren Salzen und Hydroxyden.

5. Carboxyl heisst die einwerthige Atomgruppirung COOH; dieselbe ist charakteristisch für die organischen Säuren, deren Werthigkeit nach der Anzahl der im Molekül vorhandenen Carboxyle bestimmt zu werden pflegt — eine Methode, gegen die dieselben Einwände zu erheben sind, wie gegen die Werthigkeitsbestimmung nach der Zahl der Hydroxylgruppen.

6. Carbonyl nennt man die zweiwerthige Gruppe CO, die sich in den Carbonaten, im Harnstoff und vielen anderen, namentlich organischen Verbindungen findet.

Ausser diesen Namen hat man noch für eine grosse Zahl anderer Atomgruppirungen besondere Benennungen eingeführt; all diesen, besonders benannten Radicalen kommt eine selbständige Existenz weder ausser-, noch innerhalb des Moleküls zu; es sind nichts, als Atomgruppirungen, die sich durch eine Reihe von Reactionen hindurch unverändert erhalten.

b) Specielle Nomenclatur organischer Verbindungen. Als organische Verbindungen bezeichnet man die kohlenstoffhältigen Verbindungen. Die grosse Zahl derselben rührt davon her, dass der Kohlenstoff in ganz hervorragendem Maasse die auch bei anderen Elementen in geringem Grade anzutreffende Eigenthümlichkeit besitzt, dass sich seine Atome untereinander mit einem Theil ihrer Werthigkeiten absättigen. Diese Vereinigung der Kohlenstoffatome untereinander erfolgt auf zwei verschiedene Arten; entweder in der Weise, dass das letzte der untereinander gebundenen Atome wieder an das erste gebunden ist (geschlossene Kohlenstoffringe), oder so, dass dies nicht der Fall ist (offene Kohlenstoffketten). Substanzen, welche offene Kohlenstoffketten enthalten werden aliphatische oder Fettkörper genannt, Substanzen mit geschlossenen Kohlenstoffringen heissen aromatische Körper, auch Benzolderivate.

Es gibt nun eine Reihe von sowohl für die aliphatischen, wie für die aromatischen Körper geltenden Classennamen, die bei den anorganischen Verbindungen nicht vorkommen. Es können hier nur die wichtigsten unter diesen Namen erläutert werden; die Besprechung der Eigenschaften und Reactionen der durch diese Namen bezeichneten Körperclassen muss an anderen Stellen erfolgen.

1. Kohlenwasserstoffe heissen jene Verbindungen, die nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen; unter den aliphatischen Kohlenwasserstoffen unterscheidet man: Gesättigte Kohlenwasserstoffe oder Paraffine, auch Grenzkohlenwasserstoffe genannt, der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2} entsprechend; die Kohlenstoffatome sind untereinander nur mit je einer Werthigkeit verbunden; ihre Namen gehen auf an aus (Methan, Aethan etc.). b) Einfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe oder Olefine, nach der allgemeinen Formel C_nH_{2n} zusammengesetzt; mit einer doppelten Bindung im Molekül; ihre Namen gehen auf ylen aus (Aethylen, Propylen etc.). c) Doppelt ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit einer dreifachen, oder zwei doppelten Bindungen im Molekül, der Formel C_nH_{2n-2} entsprechend, werden als Körper der Acetylenreihe bezeichnet, und zwar nennt man jene mit einer dreifachen Bindung Acetylene, die mit ihnen isomeren Körper mit zwei doppelten Bindungen Isoacetylene. Für die noch wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffe der aliphatischen Reihe C_nH_{2n-4} und C_nH_{2n-6} hat man allgemeine Classennamen nicht eingeführt. Dagegen nennt man die aromatischen Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_{2n-6} Benzol-Kohlenwasserstoffe nach dem ersten Vertreter C_6H_6 Benzol.

Alkyle als organische Radicale. Wenn man den gesättigten Kohlenwasserstoffen ein Wasserstoffatom pro Molekül entzieht, so bleiben für sich selbst nicht existenzfähige einwerthige Reste der allgemeinen Formel

C_nH_{2n-1} zurück, die man mit dem allgemeinen Namen *Alkyle* bezeichnet hat. Die Namen derselben endigen auf *yl* (Aethyl, Propyl etc.) Aehnliche Reste lassen sich auch aus den Olefinen durch Wegnahme eines Wasserstoffatoms erhalten; die allgemeine Formel derselben ist C_nH_{2n-1} ihre Namen endigen auf *enyl* (Propenyl etc.).

Alkohole heissen die Hydroxylsubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe; dieselben spielen die Rolle der organischen Basen; ihr Name wird gebildet, indem man zum Namen des Alkyls das Wort Alkohol zufügt, z. B. Aethylalkohol. Nach der Zahl der im Molekül enthaltenen Hydroxylgruppen werden die Alkohole als mono-, di-, trihydrisch etc. bezeichnet. Die dihydrischen Alkohole heissen auch *Glycole*. Die Bezeichnungen *primäre, secundäre und tertiäre* Alkohole beziehen sich auf die nähere Constitution der Alkohole; hier kann nur gesagt werden, dass man *primäre Alkohole* an dem Vorhandensein einer einwerthigen Gruppe CH_2OH im Molekül erkennt, secundäre Alkohole die zweiwerthige Gruppe CHOH, tertiäre die dreiwerthige Gruppe COH enthalten. Näheres darüber siehe bei dem Artikel „Alkohole."

Aldehyde heissen Substanzen, die durch Entzug von Wasserstoff aus primären Alkoholen entstehen; sie enthalten die für sie charakteristische einwerthige Gruppe CHO; durch Wasserstoffzufuhr gehen sie wieder in primäre Alkohole, durch Oxydation in Säuren über. Ihre Namen erhalten sie nach den ihnen entsprechenden Säuren.

Ketone sind Substanzen, welche die zweimal an Kohlenstoff gebundene Carboxylgruppe (CO) enthalten; ihre Namen werden gebildet, indem man den Namen der in ihnen enthaltenen Alkyle das Wort *keton* anfügt (Methyläthylketon, Dimethylketon etc.).

Organische Säuren heissen vorzugsweise jene organischen Verbindungen, in deren Molekül ein oder mehrere Carboxylgruppen enthalten sind; nach der Anzahl derselben wird die Basicität (Werthigkeit) der Säure bestimmt, weshalb z. B. die Essigsäure CH_3COOH eine einbasische, die Bernsteinsäure $C_2H_4(COOH)_2$ eine zweibasische, die Citronensäure $C_3H_5{}^{\diagup OH}(COOH)_3$ eine dreibasische Säure genannt wird.

Ester nennt man jene (den Salzen der anorganischen Basen entsprechenden) Verbindungen, die bei der Wechselwirkung von Säuren (sowohl organischen, als anorganischen) mit Alkoholen unter Wasseraustritt entstehen; aus Aethylalkohol C_2H_5OH und Salpetersäure entsteht z. B. der Salpetersäure-Aethylester $NO_3C_2H_5$, aus Propylalkohol und Essigsäure der Essigsäurepropylester $CH_3COO \,.\, C_3H_7$. Die den *sauren Salzen* entsprechenden Ester werden als *Aethersäuren* bezeichnet, wie z. B. $C_2H_5.HSO_4$, die sogenannte *Aethylschwefelsäure*. Die Ester heissen auch *zusammengesetzte Aether*.

Aether sind die Oxyde der Alkyle; sind zwei gleichartige Alkyle an Sauerstoff gebunden, so spricht man von *einfachen* Aethern, bei Bindung zweier verschiedenartiger Alkyle von *gemischten Aethern*; der Dimethyläther $CH_3 \,.\, O \,.\, CH_3$ ist ein einfacher, der Methyläthyläther $CH_3 \,.\, O \,.\, C_2H_5$ ein gemischter Aether. Es verdient hier besonders hervorgehoben zu werden, dass die Namen „gemischte Aether" und „einfache, resp. zusammengesetzte Aether" zwei ganz verschiedenen Körperklassen angehören; erstere entsprechen den Salzen, letztere den Metalloxyden (Basenanhydriden) der anorganischen Chemie. Vergl. Artikel „Aether".

Als *Amine* bezeichnet man Substanzen, die vom *Ammoniak* (NH_3) durch Substitution der Wasserstoffatome mittels Alkylen deriviren. Solche Amine, in deren Molekül nur *ein* Alkyl vorkommt, heissen primäre, jene mit zwei Alkylen secundäre, jene mit drei Alkylen tertiäre; Methylamin CH_3NH_2 ist ein primäres, Methyläthylamin $NH\,(CH_3)\,(C_2H_5)$ ein secundäres,

Trimethylamin $N(CH_3)_3$ ein tertiäres Amin. Die primären Amine kann man auch als Alkohole auffassen, in denen die Hydroxylgruppe durch die Amidogruppe ersetzt ist; man bezeichnet sie deshalb mitunter auch als *alkoholische Amine*. Diese theoretisch richtige Bezeichnungsweise sollte aus praktischen Gründen jedoch nicht angewendet werden, weil sich der Ausdruck „alkoholisches Amin," namentlich in neuerer Zeit, zur Bezeichnung einer Lösung des Amins in Alkohol eingebürgert hat. Analogerweise heissen die Alkylderivate des PH_3 *Phosphine*, die des AsH_3 *Arsine*, die des SbH_3 *Stibine*. — *Säureamide* nennt man Säuren, deren OH-Gruppe (im Carboxyl COOH) durch die Amidogruppe substituirt ist; Essigsäureamid ist die Verbindung $CH_3CO \,.\, NH_2$. *Säureimide* sind die aus Säuren durch Substitution zweier Hydroxyle durch *eine* Imidogruppe (NH) entstehenden Substanzen; so leitet sich aus der Bernsteinsäure $C_2H_4(COOH)_2$ das Bernsteinsäureimid (Succinimid) $C_2H_4{<}^{CO}_{CO}{>}NH$ ab. Nicht zu verwechseln mit den Säureamiden sind die *Amidosäuren*, die durch Ersetzung von *Alkylwasserstoff* mittels NH_2 aus den Säuren entstehen, so liefert die Essigsäure $CH_3 \,.\, COOH$ eine Amidoessigsäure $CH_2{<}^{NH_2}_{COOH}$.

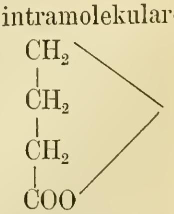
Oxysäuren sind Säuren, *Oxyalkohole* Alkohole, in denen Alkylwasserstoff durch Hydroxyl ersetzt ist; z. B. Oxyessigsäure $CH_2{<}^{OH}_{COOH}$ etc.

Oxime sind die Reactionsproducte des Hydroxylamins (NH_2OH) mit Ketonen und Aldehyden; sie werden dem entsprechend in *Ketoxime* und *Aldoxime* eingetheilt; beide Gruppen von Oximen enthalten die für sie charakteristische zweiwerthige Atomgruppirung $=\overset{III}{N}-OH$, die durch Reduction in die Amidogruppe übergeht.

Nitrile sind Verbindungen der Alkyle mit der einwerthigen Cyangruppe $\left(-C\equiv\overset{III}{N}\right)$; sie gehen beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure in organische Säuren über, indem sich CN in COOH verwandelt. Ihre Namen werden nach der ihnen entsprechenden Säure gebildet; so heisst die Verbindung $CH_3 \,.\, CN$ Acetonitril, weil sie beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure Essigsäure liefert. Isomer mit den Nitrilen sind die *Carbylamine*, welche die einwerthige Isocyangruppe $\left(C\equiv\overset{V}{N}-\right)$ enthalten; während also in den Nitrilen der Stickstoff dreiwerthig und das Alkyl an Kohlenstoff gebunden ist, ist bei den Carbylaminen der Stickstoff fünfwertig und das Alkyl an Stickstoff gebunden. Ihre Namen werden nach dem in ihnen enthaltenen Alkyl gebildet:

$C\equiv\overset{V}{N}-CH_3$ heisst Methylcarbylamin.

Lactone sind Verbindungen, die aus Oxysäuren durch intramolekulare Anhydrisirung entstehen, indem die OH-Gruppe mit dem Wasserstoff des COOH als Wasser austritt und die frei werdende Sauerstoffvalenz zur Absättigung der freiwerdenden Kohlenstoffvalenz verwendet wird. So gibt z. B. die γ-Oxybuttersäure $CH_2OH \,.\, CH \,.\, CH_2 \,.\, COOH$ das Lacton



— *Lactame* und *Lactime* sind aus Amidosäuren in ähnlicher Weise entstehende innere Anhydride. Durch Austritt von einem Wasserstoffatom der NH_2-Gruppe mit der Hydroxylgruppe entsteht ein Lactam; durch Austritt beider Wasserstoffatome aus NH_2 mit Sauerstoff aus OH entsteht ein Lactim. Beide Namen sind von BAEYER eingeführt worden.

Senföle sind Isosulfocyansäureester, isomer mit den Estern der eigentlichen Sulfocyansäure (Rhodanwasserstoff = SCNH.) Näheres siehe unter ätherische Oele und Cyanverbindungen.

Allgemeine Bezeichnungsweise für die Stellung substituirender Atome oder Gruppen im Molekül. Es ist leicht ersichtlich, dass in einer Verbindung der Formel $CH_3 . CH_2 . CH_3$ verschiedene Producte entstehen müssen, wenn man einen Wasserstoff der CH_2-Gruppe oder einen solchen aus einer CH_3-Gruppe substituirt.

Um diese Isomeren auch in der Benennungsweise von einander unterscheiden zu können, werden die Kohlenstoffatome mit griechischen Buchstaben bezeichnet; das der Methylgruppe zunächstliegende mit α, das zweite mit β u. s. w. Bei Säuren geht die Zählung von der Carboxylgruppe, bei Alkoholen von der für letztere charakteristischen Gruppe etc. aus. So heisst die Verbindung $\underset{\beta}{CH_2OH} . \underset{\alpha}{CH_2} . COOH$ β-Oxypropionsäure, die Verbindung $CH_3\underset{\beta}{C}HCl . \underset{\alpha}{CH_2}OH$ α-β-Chlorpropylalkohol, $CH_2OH . CH_2 . CH_2 . CH_2 . COOH$ δ-Oxy-Capronsäure etc.

Betreffs der, speciellen Constitutions- und Isomerie-Verhältnissen der aromatischen Verbindungen Rechnung tragenden Bezeichnungsweise vergleiche unter „Benzolderivate.“

Neuere Vorschläge für die Nomenclatur organischer Verbindungen. Diese von dem zweiten internationalen Congress für chemische Nomenclatur ausgearbeiteten Vorschläge sind, kurz zusammengefasst, etwa folgende: a) für Kohlenwasserstoffe. 1. Die bisher üblichen Namen der gesättigten Kohlenwasserstoffe werden beibehalten. 2. Kohlenwasserstoffe mit Seitenketten werden als Derivate der normalen betrachtet; ihr Name bezieht sich auf die längste in ihnen enthaltene Kette. 3. Die Kohlenstoffatome einer geraden Kette werden mit fortlaufenden Nummern versehen; die Kohlenstoffatome der Seitenkette werden mit derselben Ziffer bezeichnet, wie das Kohlenstoffatom, an welches die Kette angehängt ist; sie tragen einen Index, der ihre Stellung in der Seitenkette angibt und vom Anhängepunkte an gezählt wird. 4. Die Namen der Kohlenwasserstoffe, die geschlossene Ketten bilden, werden durch Vorsetzung von Cyclo gebildet (Cyclohexan statt Hexamethylen). 5. Kohlenwasserstoffe mit doppelter Bindung endigen auf en, mit dreifacher Bindung auf in; zwei, drei etc. doppelte oder dreifache Bindungen werden durch dien, trien, resp. diin, triin bezeichnet.— b) Alkohole und Phenole werden durch den Namen des Kohlenwasserstoffes, von dem sie sich ableiten, unter Anfügung der Endsilbe ol bezeichnet (Aethanol für Methylalkohol etc.); Aldehyde werden ebenso durch al bezeichnet (Aethanal statt Acetaldehyd); Säuren durch Anhängung von Säure an den Namen des Kohlenwasserstoffes (Aethansäure statt Essigsäure). Lactone werden durch die Endung olid bezeichnet. — c) Die Alkyle endigen auf yl, die Reste mit Alkoholgruppen auf ol, die der Aldehyde auf al, die der Säure auf oyl ($CH_3 . CH_2$ = Aethyl, $CH_2 . CH_2OH$ Aethylol, CH:CHOH Aethenylol, $CH_2 . CHO$ Aethylal, CH_2COOH Aethyloyl). — d) In der aromatischen Reihe werden alle Seitenketten als Substituenten betrachtet; in einem polysubstituirten Benzolderivat gibt man die Ziffer 1 jenem Substituenten, in welchem das mit dem Kern direct verbundene Atom das niedrigste Atomgewicht hat. Hat man so die Stellung 1 bestimmt, so nennt man die übrigen Substituenten in einer Reihenfolge, welche der Reihenfolge der Atomgewichte jener Elemente entspricht, die mit dem Kern direct verbunden sind.

B) Nomenclatur chemischer Vorgänge. Für chemische Vorgänge ist auch der Name Processe oder Reactionen üblich. Die allgemeinsten Namen: Synthese, Analyse, Substitution, Wechselzersetzung sind bereits besprochen.

Im folgenden sollen nun die Namen einzelner, besonders häufig auftretender chemischer Processe erläutert werden.

1. Als Chlorirung, Bromirung, Jodirung bezeichnet man die Substitution von Wasserstoff durch Chlor, Brom, Jod. Diese Substitution erfolgt theils durch directe Einwirkung der Halogene, theils durch Einwirkung ihrer Phosphorverbindungen. In ähnlicher Weise bezeichnet man als Nitrirung den Ersatz von Wasserstoff durch NO_2-Gruppen, der theils durch directe Einwirkung von rauchender Salpetersäure, theils durch Umsetzung von Chlorsubstitutionsproducten mittels Silbernitrit ($Ag\ NO_2$) bewirkt wird. Ebenso heisst Amidrirung die Einführung der NH_2-Gruppe, Sulfonirung die Einführung der sogenannten Sulfonsäure-Gruppe (SO_3H) u. s. w. Im Gegensatz zu Sulfonirung ist die Sulfurirung der Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel (meist mittels P_2S_5).

2. Als Oxydation bezeichnet man die Einwirkung von Sauerstoff auf andere Substanzen; diese Einwirkung kann in doppelter Weise erfolgen. Entweder Sauerstoff addirt sich zu dem Körper, auf den er einwirkt; so gibt Blei mit Sauerstoff direct Bleioxyd, Aldehyde verbinden sich mit Sauerstoff zu Säuren etc. Oder es wird ein Bestandtheil der Verbindungen, zumeist Wasserstoff, durch den Sauerstoff entzogen; so werden Alkohole zu Aldehyden oxydirt.

Verschiedene Oxydationsprocesse, die sich in der Natur abspielen, werden mit eigenen Namen belegt, die Verbrennung, Athmung, Fäulnis, Verwesung und Gährung sind solche Oxydations-Vorgänge, von denen der erstere unter Flammenerscheinung, die übrigen ohne solche stattfinden. Doch findet bei all diesen Prozessen Wärmeentwicklung statt.

Eine Verbrennung tritt nicht unterhalb einer gewissen Temperaturgrenze ein; man nennt diese Temperatur die Entzündungstemperatur; dieselbe ist bei den verschiedenen verbrennlichen Substanzen verschieden. Selbstverständlich sind Substanzen, die bereits Oxyde sind, nicht weiter verbrennlich.

Die Athmung ist in chemischer Beziehung ebenfalls ein Oxydationsprocess; der mit der Luft eingeathmete Sauerstoff verbindet sich mit den Bestandtheilen der Gewebe zu CO_2 und H_2O; die dabei entwickelte Wärme bedingt die Lebenswärme.

Fäulnis, Verwesung, Gährung sind durch den Lebensprocess von Mikroorganismen hervorgerufene Oxydationserscheinungen organischer Substanzen. Bei der Fäulnis und Verwesung entstehen als Endproducte Wasser und Kohlensäure, während die verschiedenen Arten der Gährung dazu dienen, gewisse chemische Producte, wie Alkohol, Essigsäure, Milchsäure etc. darzustellen. Je nach den zu erzielenden Producten unterscheidet man eine alkoholische (weinige), Essig-, Milchsäure-Gährung u. s. w. Als Ausgangsproduct für erstere dienen Zuckerarten, die Mikroorganismen dabei sind Hefepilze (Mycoderma cerevisiae). Je nach der Art, in der sich letztere entwickeln, unterscheidet man Unter- und Obergährung.

3. Reduction heisst der der Oxydation entgegengesetzte Process; er wird mit Hilfe der „Reductionsmittel," wie Wasserstoff, schweflige Säure, Jodwasserstoff etc. ausgeführt. Wie jene, kann auch die „Reduction" in doppelter Richtung verlaufen; es kann entweder Sauerstoffentzug stattfinden (eigentliche Reduction, auch Desoxydation genannt), oder es wird Wasserstoff angelagert, wodurch die sogenannten Hydroproducte entstehen, in deren Namen die Zahl der ins Molekül eingetretenen Wasserstoffatome angezeigt wird: Dihydropyridin, Tetrahydrochinolin etc.

4. Verseifung ist eine für verschiedenartige Processe angewendete Bezeichnung; ursprünglich dazu bestimmt, die Umwandlung von Fetten in Seifen zu bezeichnen, wurde sie zunächst für die Spaltung der als Ester gewisser Fettsäuren und des Glycerins zu betrachtenden Fette in ihre

Bestandtheile, und später für die Spaltung der Ester überhaupt angewendet. Da diese Spaltung entweder durch Alkalien, oder durch Säuren stattfinden kann, so bezeichnete man bald auch andere Vorgänge, die durch die Einwirkung von Säuren oder Alkalien hervorgerufen werden, als Verseifung; so wird z. B. der Uebergang der Nitrile in organische Säuren unter Einwirkung von Salzsäure etc. ebenfalls eine Verseifung genannt.

5. Esterificirung heisst die Bildung von Ester aus Alkohol und Säure; dieselbe wird zumeist durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in das Gemisch aus Säure und Alkohol vorgenommen (directe Esterificirung). Die Darstellung der Ester aus Säurechlorid und Natriumalkoholat oder Alkylchlorid und dem Natriumsalz der Säure wird auch als indirecte Esterification bezeichnet.

6. Anhydrisirung heisst der Entzug, Hydratisirung die Einführung von Wasser ins Molekül; erstere wird durch Einwirkung von P_2O_5 etc., letztere durch verdünnte Säuren, wässeriges Quecksilberbromid etc. bewirkt. Ist die Hydratisirung mit einer Spaltung des Moleküls verbunden, wie bei der Umwandlung von Stärke ($C_6H_{10}O_5$) in Zucker $C_6H_{12}O_6$, so heisst man sie Hydrolyse.

7. Katalyse oder Contact-Wirkung nennt man die in vielen Fällen bis jetzt noch unerklärte Wirkungsweise kleiner Mengen von Zusätzen zu gewissen auf einander reagirenden Körpern, welche Zusätze die Reaction lebhafter und leichter verlaufen machen, ja in manchen Fällen überhaupt erst ermöglichen, ohne dass sie selbst eine chemische Veränderung erlitten zu haben scheinen. So bezeichnet man die Wirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Benzol und Alkylchlorid als Contact-Wirkung. Es findet nämlich beim blossen Erhitzen von Benzol mit z. B. Aethylchlorid eine Einwirkung nicht statt; wird aber dem Gemisch vor dem Erwärmen eine kleine Menge Aluminiumchlorid zugesetzt, so entstehen Salzsäure und Aethylbenzol, während das Aluminiumchlorid am Ende der Reaction unverändert im Reactionsgemische sich wiederfindet. Wasserstoffsuperoxyd wird durch Berührung mit fein vertheiltem Silber, Platin etc. sofort in Wasser und Sauerstoff zerlegt, ohne dass an den Metallen selbst irgend eine Veränderung nachweisbar wäre; die Zersetzung des chlorsauren Kaliums durch Erhitzen geht viel rascher und regelmässiger vor sich, wenn dasselbe mit Braunstein gemischt ist, ohne dass im Reactionsproducte eine Veränderung des Braunsteins nachweisbar wäre; Chlorkalk liefert beim Erwärmen mit einer Spur eines Kobaltsalzes einen gleichmässigen Strom von Sauerstoff etc. Alle diese Erscheinungen, bei denen eine Veränderung der sie hervorrufenden Reagentien nach der Reaction nicht nachzuweisen ist, hat man, da sie einfach unerklärlich erschienen, als blosse Contactwirkung gedeutet. Es ist aber jetzt in vielen Fällen gelungen, diese „Contact-Wirkungen“ durch eine Aufeinanderfolge in entgegengesetzter Richtung verlaufender chemischer Processe zu erklären, durch deren letzten die ursprünglich zugesetzte Substanz wieder zurückgebildet wird. So liefert im ersten Beispiel Benzol mit Aluminiumchlorid unter Austritt von Salzsäure zunächst eine Verbindung $C_6H_5AlCl_2$, die sich mit Aethylchlorid nach der Gleichung $C_6H_5C_2AlCl_2 + C_2H_5Cl = C_6H_5C_2 . H_5 + AlCl_3$ zu Aethylbenzol und Aluminiumchlorid umsetzt, so dass am Ende der Reaction das ursprünglich zugesetzte Chloraluminium scheinbar unverändert wieder gewonnen wird. In ähnlicher Weise ist die Einwirkung fein vertheilter Metalle auf H_2O_2, von Cobaltsalzen auf Chlorkalk durch eine Wechselfolge von Oxydations- und Reductions-Vorgängen zu erklären. In einzelnen Fällen ist es auch bisher noch nicht gelungen, die der „katalytischen Action“ zu Grunde liegenden chemischen Vorgänge zu erforschen.

8. Als Status nascens bezeichnet man den Entstehungszustand der Elemente, jenen Zustand, in dem sie sich befinden in demselben Momente,

wo sie aus einer Verbindung abgeschieden, in Freiheit gesetzt werden. Es ist schon oft beobachtet worden, dass die Elemente in diesem Zustande eine viel energischere Wirkung auszuüben vermögen, als im sogenannten freien Zustande, d. h. wenn sie erst nach ihrer Darstellung und nicht unmittelbar im Augenblick derselben zur Wirkung kommen. Diese eigenthümliche Erscheinung erklärt sich auf Grund der atomistischen Hypothese über die Constitution der Materie in folgender Weise: Die Elemente wirken nur in Atomen aufeinander und werden auch ebenso nur in Form von Atomen in Freiheit gesetzt; in dieser Form können sie jedoch vermöge der „Werthigkeit", des ihnen innewohnenden Bindungsbestrebens nicht lange bleiben; sie vereinigen sich daher so bald wie möglich mit anderen, gleichartigen oder ungleichartigen Atomen. Wird nun einem frei werdenden Atom eine Verbindung dargeboten, die Elemente etc. von starker Affinität für das Atom besitzt, so werden diese Elemente mit der ganzen lebendigen Kraft, über die das freie Atom verfügt, angezogen. Sind solche Körper hingegen nicht vorhanden, so vereinigen sich die gleichartigen Atome zu elementaren Molekülen: sollen nun diese eine Wirkung ausüben, so müssen sie zunächst in Einzelatome gespalten werden, wozu eine gewisse Kraft nothwendig ist, so dass nicht die ganze verfügbare Energie zur Reactionswirkung verwendet werden kann.

Thermochemie. Die chemischen Reactionen werden immer nur durch äussere Einflüsse hervorgebracht; die Wirkung dieser Agentien, wie Licht, Wärme, Elektricität, mechanische Einwirkungen, als Stoss, Schlag, Reibung etc. besteht in Mittheilung von Bewegung, wodurch die chemischen Veränderungen eingeleitet oder hervorgerufen werden. Bei allen chemischen Reactionen, ebenso bei der Lösung von festen Körpern in Flüssigkeiten, finden Energieänderungen statt, die sich zunächst in thermischen Veränderungen äussern. Es gibt Reactionen, bei denen eine Abgabe, ein Freiwerden von Wärme, und solche, bei denen eine Bindung, ein Verbrauch von Wärme stattfindet. Man nennt erstere exothermische, letztere endothermische Reactionen. Letztere finden nur unter fortwährender Energiezufuhr statt, während erstere, sobald einmal durch irgend einen äusseren Anlass die Reaction begonnen hat, ohne jede weitere Einwirkung von aussen verlaufen. Selbstverständlich können ebensowohl synthetische, als analytische Reactionen exothermischer oder endothermischer Natur sein. Das bei einer exothermischen Synthese auftretende Reactionsproduct zeichnet sich durch gewisse Beständigkeit aus; um es wieder zu zersetzen, bedarf es fortwährender Energiezufuhr, u. zw. muss soviel Energie zugeführt werden, als bei der Verbindung frei wurde; es ist also die Zersetzung einer durch exothermische Synthese entstandenen Verbindung (sog. exothermischen Verbindung) eine endothermische Reaction. Andererseits sind die durch eine endothermische Synthese entstandenen Substanzen (endothermische Verbindungen) verhältnismässig leicht zersetzlich; wenn durch irgend einen äusseren Anstoss die Zersetzung angeregt wird, so geht dieselbe, ohne jede Zufuhr äusserer Energie, vor sich, und dauert so lange fort, bis die Verbindung vollständig in ihre Bestandtheile zerlegt ist; häufig erfolgt die Zerlegung endothermischer Verbindungen, die stets geneigt sind, die ihnen bei ihrer Bildung zugeführte Energiemenge wieder abzugeben, mit explosionsartiger Heftigkeit. Während also einerseits exothermische Verbindungen recht beständig sind und zwar umso beständiger, je mehr Wärme bei ihrer Bildung frei wurde, sind andererseits endothermische Verbindungen leicht zur Zersetzung unter Abgabe von Wärme geneigt. Aus diesen beiden Thatsachengruppen lässt sich der Satz ableiten: Bei chemischen Veränderungen besteht das Bestreben zur Erzeugung desjenigen Körpers oder Körpercomplexes, bei dessen Bildung die grösste Wärmeentwicklung stattfindet. Dieser Satz, welcher

der Grundsatz der grössten Wärmeentwickelung heisst, erleidet eine gewisse Einschränkung, die durch die Beständigkeit oder Stabilität der Körper bedingt wird. Im allgemeinen ist der Grundsatz der grössten Wärmeentwicklung vielfach dazu geeignet, die thatsächlich beobachteten Verhältnisse bei der Bildung und Zerlegung chemischer Verbindungen zu erklären. So entsteht bei der Verbrennung von Kohle nur CO_2 kein CO, weil bei der Entstehung ersterer Verbindung mehr Energie entwickelt wird, als bei der der letzteren; im thermischen Maasse ausgedrückt, beträgt dieselbe für Kohlendioxyd 96·9 Calorien, bei Kohlenmonoxyd 28·5 Calorien, was man durch folgende Bezeichnungen ausdrückt: $(C, O) = 28{\cdot}5$, $(C, O_2) = 96{\cdot}87$. Bei der Vereinigung von Kohlenoxyd mit Sauerstoff entstehen 68·37 Calorien, was genau der Differenz $(C, O_2) - (C, O)$ entspricht, d. h. es ist gleichgiltig, ob eine Verbindung durch ein Zwischenproduct hindurch oder direct entsteht; die Zahl der bei ihrer Bildung frei werdenden, resp. verbrauchten Calorien ist immer dieselbe. Noch eine andere Schlussfolgerung lassen diese Zahlen zu: aus der Thatsache, dass $(CO, O) = 68{\cdot}37$ und aus der von anderen Verbindungen her bekannten Eigenthümlichkeit, dass bei der Bindung der ersten Atome gewöhnlich eine etwas grössere Wärmeentwicklung stattfindet, als bei jener der späteren, lässt sich schliessen, dass auch bei der Bindung des ersten Wasserstoffatomes etwa 68·4 Calorien entwickelt werden würden, wenn nicht eine gewisse Energiemenge nöthig wäre, um die Kohlenstoffmoleküle in Atome zu zerlegen und letztere in Gasform überzuführen; diese Menge beträgt circa (68·4—28·5 =) 39·9 Calorien. In Uebereinstimmung damit steht auch die bei der Bildung von CS_2, CNH, C_2H_2 aus den Elementen auftretende Wärmebindung, während sonst bei jeder directen chemischen Verbindung von Elementen Wärme entwickelt wird. Eine Ausnahme von dem Grundsatz der grössten Wärmeentwicklung scheint bei der Verbrennung von Schwefel stattzufinden; es entsteht dabei hauptsächlich SO_2 und fast kein SO_3, obwohl $(S, O_2) = 71{\cdot}0$, $(S, O_3) = 103{\cdot}2$. Es erklärt sich dies aus der geringen Beständigkeit des Schwefeltrioxydes, das bei Rothglut leicht in Schwefeldioxyd und Sauerstoff zerfällt. Es muss nämlich bei allen, eine hohe Bildungswärme aufweisenden Verbindungen, die in der Hitze zersetzlich sind, die Bildungswärme gleichzeitig abgeleitet oder entzogen werden, damit diese Verbindungen überhaupt entstehen können. Vielleicht beruht auf einer solchen wärmeableitenden Wirkung die „katalytische Fähigkeit“ des feinvertheilten Platins, die beispielsweise die Reaction $SO_2 + O = SO_3$ ermöglicht, ferner die grössere Reactionsfähigkeit vieler Körper, wenn sie eine galvanische Kette bilden, wobei die chemische Energie in Form von Elektricität abgeleitet wird, wie die Verbindung von Sauerstoff und Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur bei der Entstehung des Polarisationsstromes.

Zur Erklärung der eigentlichen Bedeutung von Symbolen, wie $(H, Cl) = 22$ ist zu erinnern, dass vor der Vereinigung von Chlor und Wasserstoff zunächst eine Spaltung der Chlormoleküle, ebenso der Wasserstoffmoleküle in Einzelatome stattfinden muss. Die richtige, die materiellen und thermischen Verhältnisse wiedergebende Reactionsgleichung für die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff lautet also: $H_2 + Cl_2 = 2HCl + 44$ Calorien. Es ist die Affinität zwischen H_2 und Cl_2 um 44 Calorien grösser, als die Summe der Affinitäten von H zu H und von Cl zu Cl. Je mehr Calorien bei der Bildung einer Verbindung frei werden, desto beständiger ist sie; endothermische Verbindungen sind am leichtesten zersetzlich. Es ist z. B. $(H, Cl) = 22$, $(H, Br) = 8{\cdot}4$, $(H, J) = -6{\cdot}0$. Durch Berührung mit einem glühenden Körper ist die endothermische Verbindung JH unter Explosion vollständig zersetzt; die Verbindung ClH dagegen erleidet erst bei einer Temperatur über 1500° eine beginnende Zersetzung.

Andererseits wird die Verbindung JH, da sie endothermisch ist, nur durch beständige Wärmezufuhr erzeugt, aber durch Wärme auch wieder leicht

zur Zersetzung angeregt; es findet deshalb die directe Vereinigung von Jod mit Wasserstoff niemals vollständig statt, da die Reaction durch das entgegengesetzte Zersetzungsbestreben der Verbindung begrenzt wird. Es treten also gleichzeitig zwei Reactionen neben einander auf: eine synthetische $J + H = JH$, und eine in entgegengesetzter Richtung verlaufende, analytische $JH = J + H$. Beide begrenzen einander gegenseitig. Solche umkehrbare oder inverse Reactionen kennt man zahlreiche: ein Gemenge von Salzsäure und Sauerstoff setzt sich, durch eine glühende Röhre geleitet, theilweise in Wasser und Chlor um, während andererseits aus Chlor und Wasser bei der Einwirkung des Tageslichtes bereits Salzsäure und Sauerstoff entstehen; auch hier geht die Reaction nicht vollständig vor sich. In jedem der beiden Fälle wird die eben statthabende Reaction durch die entgegengesetzte begrenzt, so dass wenn die Reaction in einem geschlossenen Raum stattfindet, sich endlich ein Gleichgewichtszustand einstellt, bei dem alle 4 Substanzen (Cl, H_2O, O und HCl) vorhanden sind. Wird hingegen für Wegschaffung der Reactionsproducte gesorgt, so können derlei Reactionen auch vollständig verlaufen. Je nach den Bedingungen tritt bald die eine, bald die entgegengesetzte Reaction auf; man bezeichnet diese Erscheinung als Massenwirkung. So wird Wasserdampf durch glühendes Eisen zerlegt unter Bildung von Eisenoxyden und Entwicklung von Wasserstoff; andererseits wird Eisenoxyd in der Hitze durch Wasserstoff reducirt unter Bildung von Wasser und metallischem Eisen. Erstere Reaction erklärt man durch spurenweise Zersetzung des Wasserdampfes; es bildet sich durch Verbindung des entstandenen Sauerstoffs mit dem Eisen die Substanz Fe_3O_4, während der Wasserstoff durch überschüssige Wassermoleküle fortgeführt wird. In ähnlicher Art wird das Zustandekommen der umgekehrten Reaction bei Anwesenheit von überschüssigem Wasserstoff durch spurenweise Zersetzung des Eisenoxydes erklärt. Auch hier wird, wenn die Reactionsproducte nicht entweichen können, schliesslich ein Gleichgewichtszustand eintreten, indem alle vier Substanzen (Eisen, Eisenoxyd, Wasser und Wasserstoff) vorhanden sind.

Dissociation. Es wurde bereits zu wiederholtenmalen darauf hingewiesen, dass die Zersetzung der endothermischen Verbindungen beim Erwärmen nur allmälig stattfindet, so beginnt die Zersetzung des Wassers gegen 1000° und ist bei etwa 2500° erst halb vollendet. Die Menge des in gleicher Zeit erhaltenen Knallgases wächst successive mit der Temperatur. Man bezeichnet eine solche allmälig stattfindende Zersetzung, deren Grad von der Temperatur abhängig ist, als Dissociation; die Zersetzung aller exothermischen Verbindungen durch Wärme ist eine Dissociation; die exothermischen Verbindungen nehmen bei ihrer Zerlegung Energie auf und können daher nur allmälig, entsprechend der Energiezufuhr, zerlegt werden. Die Wärme wirkt hiebei der chemischen Affinität der Componenten entgegen; bei einer Erniedrigung der Temperatur findet daher eine partielle Wiedervereinigung der letzteren statt.

Zur Erklärung der Dissociationserscheinungen nimmt man an, dass nicht blos die Moleküle Bewegungen ausführen, sondern auch die Atome innerhalb des Moleküls sich in schwingender Bewegung befinden. Durch Wärmezufuhr wird sowohl die Bewegung der Moleküle, als auch jene der Atome verstärkt; bei einer bestimmten Energie überwinden die Atomschwingungen die chemische Affinität — die gebundenen Atome trennen sich von einander. Ferners besitzen, in Folge unregelmässiger Zusammenstösse nicht alle Moleküle bei einer gegebenen Temperatur dieselbe Geschwindigkeit; die sich schneller bewegenden sind wärmer, die langsameren kälter. Der Zersetzung unterliegen nur die höher erwärmten Moleküle, deren Zahl mit der Temperatur zunimmt; somit ist die Dissociation eine allmälige und ihre Grösse steigt mit der Temperatur.

Bei dem Studium der Dissociationserscheinungen fester Körper, welche bei ihrer Zersetzung Gase entwickeln, ergibt sich, dass die Dissociation nicht nur von der Temperatur, sondern auch vom Druck abhängig ist. Wird z. B.

Wasserstoffkalium, eine silberglänzende Substanz, die durch Ueberleiten von Wasserstoff über erhitztes Kalium erhältlich ist, in einem geschlossenen, mit einem Manometer verbundenen Gefässe erhitzt, so findet eine Dissociation in Kalium und Wasserstoff statt, die bei einer bestimmten Temperatur nur so lange fortschreitet, bis der Wasserstoff eine bestimmte Tension erlangt hat; diese Tension beträgt bei 330° C. 45 *mm*. So wie diese Tension erreicht ist, hört die Dissociation auf; sie geht jedoch, bei derselben Temperatur, wieder weiter, wenn man den Wasserstoff durch Auspumpen entfernt, u. zw. wiederum, so lange, bis die Dampfspannung wieder 45 *mm* beträgt. Bringt man umgekehrt zu der ganz oder theilweise zersetzten Verbindung Wasserstoff hinzu, erhöht also (bei gleichbleibender Temperatur) den Dampfdruck über 45 *mm*, so findet Rückbildung des Kaliumwasserstoffes statt. Es kann also bei ein und derselben Temperatur Zerlegung oder Bildung einer Verbindung stattfinden, je nachdem der äussere Druck erniedrigt oder erhöht wird. Jener Druck, bei dem weder Zerlegung, noch Rückbildung stattfindet, heisst Dissociationstension. Dieselbe ist natürlich für verschiedene Temperaturen, sowie auch für verschiedene Substanzen verschieden; dagegen ist sie unabhängig von der relativen Menge des dissociirten Körpers und von dem Raum, den das entweichende Gas erfüllen kann.

In gleicher Weise, wie Kaliumwasserstoff, verhalten sich alle exothermischen Verbindungen bei der Zersetzung in ihre Componenten: Durch Erhöhung des Druckes über die Dissociationstension werden sie zurückgebildet. Dagegen findet bei der Zersetzung der endothermischen Verbindungen, welche unter Wärmeentwicklung vor sich geht und durch die äussere Erwärmung nur eingeleitet wird, durch Erhöhung des äusseren Druckes oder Erniedrigung der Temperatur eine Wiedervereinigung der Zersetzungsproducte nicht statt. Auffällig ist die grosse Analogie zwischen den Erscheinungen der Dissociation und der Verdampfung von Flüssigkeiten; ähnlich, wie die dissociirbaren Körper, zeigen auch die Flüssigkeiten bei jeder Temperatur eine bestimmte Tension der Dämpfe, durch welche die Verdampfung beschränkt wird; durch Erniedrigung des Druckes im geschlossenen Raume wird weitere Verdampfung, durch Erhöhung desselben Rückbildung der Flüssigkeit bewirkt. Es scheint diese Analogie auf einen engen Zusammenhang zwischen den „chemischen" Affinitätskräften und der „physikalischen" Cohäsion hinzuweisen.

Krystallographie.

Die Chemie beschäftigt sich mit den Veränderungen, welche die Körper erleiden; dazu ist die Kenntnis ihrer Eigenschaften nothwendig. Zunächst unterscheidet man drei Aggregatzustände: fest, flüssig und gasförmig, die durch die verschiedene Entfernung der Moleküle von einander bedingt sind. Die festen Körper zeigen wieder ein zweifaches Verhalten: sie besitzen entweder in allen räumlichen Richtungen gleiche Eigenschaften (amorphe Körper) oder sie weisen in bestimmten Richtungen Verschiedenheiten auf (krystallische Körper). Die Ursache hievon liegt darin, dass bei ersteren die kleinsten substantiellen Theilchen ganz unregelmässig nach allen Raumrichtungen hin gelagert sind, während sie bei letzteren in bestimmten Richtungen orientirt erscheinen, so dass die entstehenden Gestalten gewöhnlich in Bezug auf gewisse Ebenen eine Symmetrie besitzen, sich durch solche Ebenen in symmetrische Hälften zerlegen lassen. Man theilt die Krystalle nach der Zahl der an ihnen nachweisbaren Symmetrieebenen in 6 Systeme ein, die man als a-, mono-, tri-, penta-, hepta- und ennea-symmetrisches System bezeichnet. Es lässt sich auf rechnerischem Wege nachweisen, dass es keinen Krystall geben kann, der sich nicht in eines dieser Systeme einreihen liesse. Die äussere Form der völlig ausgebildeten Krystalle ist von regelmässig angeordneten Flächen, Kanten und Ecken begrenzt, deren räumliche Ver-

theilung durch die Zahl der vorhandenen Symmetrieebenen wesentlich bedingt wird. Statt der Symmetrieebenen benutzt man als Eintheilungsprincip auch das Axensystem der Krystalle, d. h. ein System von Richtungen, die man durch den Mittelpunkt der Krystalle derart gelegt denkt, dass die Flächen zu ihnen symmetrisch liegen. Man nimmt gewöhnlich drei, beim hexogonalen System 4 Axen an. Die Lage einer Krystallfläche im Raume wird durch die Durchschnittspunkte derselben auf den Krystallaxen, respective durch die Abstände derselben vom Centrum des Axenkreuzes bestimmt. Diese Abstände heissen die Parameter der Fläche. Jene Krystallgestalten, bei denen alle Flächen dasselbe Parameterverhältnis besitzen, heissen einfache Krystallgestalten, jene, die Flächen mit verschiedenem Parameterverhältnis enthalten, heissen Combinationen. So schneiden z. B. alle Flächen des Octaëders die drei Axen in gleichem Abstand, beim Würfel schneiden alle Flächen zwei Axen in unendlicher Entfernung (d. h. sie sind ihnen parallel), die dritte in einem bestimmten Abstand a. Eine Combination von Würfel und Octaëder enthält ebensowohl Flächen der ersten, als auch der zweiten Art, u. zw. genau soviel Würfelflächen als am Würfel, und genau soviel Octaëderflächen, als am Octaëder vorhanden sind. Nach den Axenverhältnissen benennt man die Krystallsysteme in der oben angegebenen Reihenfolge auch folgendermassen: triklines System (keine Symmetrie-Ebene; drei ungleiche Axen, die alle drei auf einander schief stehen); monoklines System (eine Symetrie-Ebene; drei ungleiche Axen, von denen zwei schief gegeneinander gerichtet sind und die dritte auf beiden senkrecht steht); rhombisches System (drei Symmetrie-Ebenen; drei ungleich lange Axen, die sich wechselweise unter rechten Winkeln schneiden); quadratisches System (fünf Symmetrie-Ebenen; drei rechtwinklige Axen, von denen zwei (Nebenaxen) gleich lang sind, die dritte (Hauptaxe) kürzer oder länger); hexagonales System (7 Symmetrie-Ebenen; drei gleichlange, unter 60° sich wechselseitig schneidende Nebenaxen, die in einer Ebene liegen und eine vierte, auf deren Ebene senkrecht stehende Hauptaxe); reguläres oder tesserales System (9 Symmetrie-Ebenen; drei gleich lange Axen, die sich wechselseitig unter rechten Winkeln schneiden).

Fünf unter diesen krystallographischen Systemen sind dreiaxig (trimetrisch), das hexagonale ist vieraxig (tetrametrisch). Bei den trimetrischen Systemen sind entweder alle Axen rechtwinklig auf einander (orthometrische Systeme: rhombisch, quadratisch, regulär), oder sie schliessen auch schiefe Winkel ein (klinometrische Systeme: monoklin, triklin).

In Bezug auf die optischen Eigenschaften unterscheidet man isotrope und anisotrope Krystalle; zu ersteren gehören nur die regulären Krystalle, welche, gleich den amorphen Körpern, das Licht einfach brechen. Die Krystalle aus den fünf übrigen Systemen sind anisotrope, d. h. sie brechen im allgemeinen das Licht doppelt, zeigen aber entweder in einer oder in zwei Richtungen einfache Brechbarkeit. Erstere heissen optisch einaxig; es gehören dazu die Formen des quadratischen und hexagonalen Systems; letztere heissen optisch zweiaxig (rhombische, monokline und trikline Formen).

Allgemeine Gesetze über die Anordnung der Begrenzungselemente an Krystallen.

Als Begrenzungselemente sind bei den Krystallen Flächen, Kanten und Ecken wahrnehmbar. Die Flächen schneiden sich unter gewissen Winkeln (Flächenwinkel), ihre Schnittlinien sind die Kanten, die sich ebenfalls unter bestimmten Winkeln schneiden (Kantenwinkel); ihre Schnittpunkte bilden die Ecken. Ueber die räumliche Lagerung dieser Elemente gelten folgende allgemeine Gesetze:

1. Gesetz der Winkelconstanz: An sämmtlichen Krystallen derselben Substanz schneiden sich entsprechende Flächen in gleichliegenden Kanten stets unter gleichen Winkeln. Aus dieser Constanz der Flächenwinkel folgt unmittelbar die Constanz der Kantenwinkel für ein und dieselbe Substanz, so dass also die Winkel, welche die Flächen, ebenso auch die Kanten einer Substanz miteinander machen, für dieselbe charakteristisch sind, d. h. dass durch Winkelmessungen krystallisirte Substanzen identificirt werden können. Zur Identificirung nicht verwendbar sind die Krystallformen des regulären Systems, da die Flächen- und Kantenwinkel bei jeder beliebigen Krystallgestalt dieses Systems für alle in diesem System krystallisirenden Substanzen dieselben sind.

2. Gesetz der rationalen Kantenschnitte. Wählt man aus sämmtlichen Begrenzungsflächen eines Krystalls drei beliebige aus, die sich in drei von einem Punkte O ausgehenden Kanten OX, OY, OZ, schneiden mögen, so ist die Lage einer vierten Fläche ABC gegen diese drei Flächen durch die Abschnitte OA, OB, OC völlig bestimmt; ebenso die Lage einer fünften Fläche durch OM, ON, OP. Bezeichnet man OA : OB : OC mit a : b : c, OM : ON : OP mit m : n : p, so zeigt sich, welche Flächen- und Körperformen immer man auch anwenden möge, dass das Verhältniss $\frac{m}{a} : \frac{n}{b} : \frac{p}{c}$ durch rationale ganze Zahlen (h : k : l) ausdrückbar ist, obwol a : b : c, ebenso m : n : p, ebenso m : a, n : b, p : c für sich beobachtet, meist irrationale Verhältnisse darstellen. Man kann also allgemein sagen: Die Flächen eines Krystalles schneiden sich unter solchen Winkeln, dass die drei Quotienten je der beiden Stücke, welche zwei beliebige Flächen auf jeder der drei von einem Punkt ausgehenden und von drei beliebigen anderen Flächen des Krystalls gebildeten Kanten abschneiden, sich stets wie rationale, ganze Zahlen verhalten. Eine andere Ausdrucksform für dieses Gesetz ist folgende: Legt man alle Flächen eines Krystalls durch denselben Punkt einer von drei in einem Punkt zusammenstossenden Kanten, so schneiden sie auf jeden der beiden anderen Kanten Stücke ab, welche zu einander in rationalen Verhältnissen stehen. Diese Ausdrucksweise ist ermöglicht durch den Grundsatz, dass eine Krystallfläche durch eine Verschiebung parallel mit sich selbst eine krystallographische Veränderung nicht erleidet. Das Gesetz der rationalen Kantenschnitte, das auf rein inductivem Wege gefunden wurde, gestattet die Vorausbestimmung der an einem Krystalle möglichen Flächen; es können nämlich nur solche Flächen vorkommen, die diesem Gesetze folgen. Eine unmittelbare Folgerung dieses Gesetzes ist das Gesetz der rationalen Parameter (Axenverhältnisse), welches besagt, dass die Ableitungszahlen (d. h. die Zahlen m, n, p, mit denen man die Parameter a, b, c, einer beliebig, aber ein für allemal feststehend gewählten Einheitsfläche multipliciren muss, um das Parameterverhältnis d : c : f = ma : nb : pc einer anderen Krystallfläche zu erhalten) aller Flächen eines Krystalles rational sind, vorausgesetzt, dass die Axen parallel mit wirklichen oder möglichen Kanten des Krystalls sind und dass die Axenlängen die auf diesen durch eine Krystallfläche abgeschnittenen Stücke sind. Wie oben kann man auch sagen: Mögliche Krystallflächen sind alle jene, die dem Gesetz der rationalen Ableitungszahlen entsprechen, während Flächen mit irrationalen Ableitungszahlen unmöglich sind.

3. Das Zonengesetz. Als Zone bezeichnet man einen Complex von Krystallflächen, die alle einer Kante (der sogenannten Zonenaxe) parallel sind und sich somit alle (eventuell in der Erweiterung) in Kanten schneiden, die untereinander und mit der Zonenaxe parallel sind. Flächen, die in einer

Zone liegen, heissen tantozonal. Schon durch je zwei Flächen ist die Richtung der Zonenaxe und damit im wesentlichen auch die Zone selbst bestimmt. Das von WEISS und NAUMANN aufgestellte Zonengesetz nun lautet: Alle Flächen eines Krystalls stehen unter einander im Zonenzusammenhange. Dieser ununterbrochene Zusammenhang besteht nothwendigerweise eben nur für die Gesammtheit der an einem Krystall möglichen Flächen. Bei den wirklichen Krystallen ist aber immer nur eine beschränkte Zahl der möglichen Flächen thatsächlich ausgebildet, man kann daher an ihnen einen ununterbrochenen Zonenzusammenhang in der Regel nicht constatiren. Nichtsdestoweniger ist die Kenntnis von dem Zonenzusammenhange der an einen Krystall vorhandenen Flächen für die praktische Untersuchung und Beschreibung der Krystalle von grosser Wichtigkeit, da man mit Hilfe der Zonen sich die zeitraubende Messung einer grossen Zahl von Flächenwinkeln ersparen kann.

Krystallographische Bezeichnung der Krystallflächen. Nach dem von WEISS angegebenen Verfahren, der zuerst die Axensysteme in die Krystallographie einführte, bezeichnet man die Flächen durch die von ihnen auf den Axen erzeugten Abschnitte; z. B. ma : nb : pc — m, n und p sind die Ableitungszahlen, welche zumeist in ganzen Zahlen, seltener in Brüchen angegeben werden; die Richtung, nach welcher die Fläche sich erstreckt, wird durch + und — bezeichnet. Durch entsprechende Multiplication lässt sich der Ausdruck ma : nb : pc stets in einen solchen m′a : n′b : p′c umwandeln, in dem m′, n′, p′ ganze Zahlen sind. — Dividirt man diesen Ausdruck durch m′ n′ p′, so erhält man den gleichbedeutenden $\frac{a}{n'p'} : \frac{b}{m'n'} : \frac{c}{m'p'}$, indem selbstverständlich n′ p′, m′ n′ und m′ p′ ebenfalls ganze Zahlen h, k, l sind. Die auf diese Art erhaltenen ganzen Zahlen h, k, l, mit welchen die Axenlängen in den Flächenausdrücken dividirt werden, heissen die Indices der Flächen. In einem gegebenen Axensystem ist eine Fläche durch das Verhältnis ihrer Indices h : k : l ebenso unzweideutig bestimmt, als durch das Verhältnis der Ableitungszahlen m : n : p. Die Bezeichnung der Krystallflächen durch Indices hat MILLER eingeführt, welcher der Kürze halber die Axenlängen weglässt, und die Indices stets in der Reihenfolge schreibt, in welcher sie sich auf die mit a, b und c bezeichneten Axen beziehen. Negative Indices werden durch ein übergesetztes — bezeichnet. Der obige Ausdruck $\frac{a}{h} : \frac{b}{k} : \frac{c}{l}$ wird somit nach MILLER durch h, k, l, der Ausdruck $\frac{a}{2} : \frac{b}{3} : c$ durch 231, — $\frac{a}{3} : b : c$ durch $\bar{3}11$ ersetzt. Dem Maximalwerth unendlich bei den Ableitungszahlen entspricht hier ein Minimalwerth 0; $\frac{a}{2} \infty b : c = 201$ etc. — Ausser diesen beiden Bezeichnungsweisen, welche sich zunächst auf die einzelnen Flächen beziehen, ist noch eine andere von NAUMANN eingeführt worden, welche die ganze Krystallform durch ein Symbol ausdrückt; man geht dabei von der einfachsten Gestalt des betreffenden Systems aus, z. B. im regulären System vom Octaëder (111) und bezeichnet dieselbe durch einen bestimmten Buchstaben, hier durch O; alle anderen einfachen Formen des Systems werden dadurch bezeichnet, dass die Ableitungszahl in Bezug auf eine Axe stets als Einheit angenommen wird und die Ableitungszahlen in Bezug auf die beiden anderen Axen dem Zeichen der Grundgestalt vor- und nachgesetzt werden, wobei die Ableitungszahl 1 ausfällt.

Das nach MILLER durch 100, nach WEISS durch a : ∞ a : ∞ a bezeichnete Hexaëder erhält nach NAUMANN das Symbol ∞O∞ etc.

Bildung und Bezeichnung von Combinationen. Die Combinationen, d. h. die Vereinigung mehrerer einfacher Krystallformen zu einem

Ganzen kann man sich in der Weise geometrisch erklären, dass an den Kanten und Ecken der einen Form die Flächen der anderen mehr oder weniger grosse Stücke von der ersteren abschneiden. Diese Modification der Ecken und Kanten kann eine Abstumpfung oder Zuschärfung derselben sein, sie kann in gerader oder schiefer Richtung erfolgen, aber stets bleibt dabei der Charakter des Krystalles in Bezug auf Symmetrieverhältnisse, resp. Axensystem gewahrt; es combiniren sich stets nur Formen desselben Systems und die entstandene Combination gehört ebenfalls diesem System an. Die Symmetrie-Ebenen der combinirten einfachen Formen fallen mit den entsprechenden der Combination zusammen. Die Bezeichnung der Combinationen erfolgt zumeist durch Zusammenstellen der Naumann'schen Symbole für die in der Combination enthaltenen einfachen Formen. $O, \infty O \infty$ bedeutet eine Combination von Octaëder und Hexaëder.

Holoëdrie, Hemiëdrie, Tetartoëdrie. Wenn in einer einfachen Krystallgestalt alle zu ihrer Begrenzung gehörenden Stücke völlig ausgebildet sind (so z. B. acht gleichseitige Dreiecke am Octaëder), so heisst die Gestalt holoëdrisch (vollflächig). Es gibt nun eine Reihe von Krystallen, welche man aus den holoëdrischen derart ableiten kann, dass nach einer bestimmten, durch die Symmetrieverhältnisse des Systems bedingten Gesetzmässigkeit die eine Hälfte der Flächen verschwunden ist, während sich die übrig bleibenden bis zu ihrem Durchschnitt vergrössern; es können somit aus jeder vollflächigen Figur, die zu einer derartigen wechselweisen Ausbildung und Unterdrückung ihrer Flächen geeignet ist, je zwei Figuren entstehen, die durch die halbe Zahl von Flächen begrenzt sind, wie jene; dieselben heissen hemiëdrische Gestalten. Die beiden aus einem holoëdrischen Krystall ableitbaren Hemiëdrien sind entweder congruent oder nicht zur Deckung zu bringen, sie sind blos spiegelbildlich gleich (enantiomorph). Man bezeichnet sie als positives und negatives Hemiëder. Die specielle Art und Weise der Hemiëdriebildung nennt man das Gesetz der Hemiëdrie; man unterscheidet danach geneigtflächige und parallelflächige Hemiëdrien etc. Combinationen von Hemiëdrien können in der Form holoëdrischen Gestalten völlig gleichen, wie z. B. die Combination eines + und — Tetraëders von einem Octaëder durch den Anblick nicht zu unterscheiden ist. Es sind jedoch stets die dem einen Hemiëder zugehörigen Flächen in ihren physikalischen Eigenschaften von den dem zweiten Hemiëder zugehörigen auffällig unterschieden, während die Octaëderflächen alle vollkommen gleichwerthig sind. Das Wesen der Hemiëdrie überhaupt liegt darin, dass die eine Hälfte der Flächen, nach einem der speciellen Symmetrie des Holoëders entsprechenden Gesetz gruppirt, von der anderen Hälfte (desselben Holoëders) physikalisch verschieden ist; besteht diese Verschiedenheit darin, dass die eine Hälfte überhaupt nicht ausgebildet ist, dann entstehen die eigentlich sogenannten Hemiëdrien. Oft lassen sich die Flächen der hemiëdrischen Formen nochmals in zwei Hälften gruppiren, deren jede wieder einen neuen Körper gibt, dessen Flächenzahl nun nur noch das Viertel des ursprünglichen Holoëders beträgt, so dass aus einer einfachen holoëdrischen Gestalt vier correlate theilflächige Gestalten entstehen können; diese Gestalten heissen Tetartoëder oder Viertelflächner, die ganze Erscheinung Tetartoëdrie. Die Tetartoëder sind den Hemiëdern gegenüber dasselbe, was diese im Verhältnis zu den Holoëdern sind, und die obigen allgemeinen Bemerkungen über die Hemiëdrie beziehen sich in gleicher Weise auf die Tetartoëdrie.

Verschieden von der Hemiëdrie ist die Hemimorphie; diese nur in seltenen Fällen vorkommende Erscheinuug besteht darin, dass ein Krystall an beiden Enden einer Axe (Axe des Hemimorphismus) verschieden ausgebildet ist, indem entweder an den beiden Enden ganz verschiedene Flächen entwickelt sind, oder derselben einfachen Form angehörige Flächen

an beiden Enden der Axe verschiedenes physikalisches Verhalten zeigen. Solche Erscheinungen finden sich z. B. im hexagonalen System an Turmalin und Greenockit, im rhombischen System an Kieselzinkerz. Als Meroëdrie bezeichnet man das, ebenfalls äusserst selten beobachtete Fehlen gewisser, von der Symmetrie erforderten Flächen, was besonders bei sehr flächenreichen Krystallen mit sehr kleinen Flächen vorkommt.

Dimorphie und Polymorphie. Es wurde bereits früher erwähnt, dass man aus der Krystallgestalt, resp. den an ihr vorkommenden Winkeln die Substanz des Krystalles erkennen könne. Im allgemeinen nun kommt jeder durch eine bestimmte chemische Formel ausdrückbaren Substanz, sei sie nun elementar oder eine Verbindung, eine einzige für sie charakteristische Krystallgestalt zu. Es sind jedoch einzelne Fälle bekannt, in denen ein und dieselbe chemische Substanz in zwei oder mehreren selbständigen, nicht auf einander zurückführbaren, zu verschiedenen Axensystemen gehörigen Formen auftritt, die zuweilen demselben Krystallsystem, zumeist aber verschiedenen angehören. Je nach der Zahl solcher aus einander nicht ableitbaren Formen bezeichnet man die Substanz als dimorph, trimorph etc., überhaupt als polymorph und die ganze Erscheinung als Dimorphie etc. Diese chemisch gleichen, aber krystallographisch verschiedenen Substanzen heissen heteromorphe Modificationen. So ist die Verbindung $CaCO_3$ dimorph; ihre heteromorphen Modificationen sind der rhomboëdrische Kalkspat und der rhombische Arragonit. Die heteromorphen Modificationen ein und derselben Substanz besitzen häufig total verschiedene physikalische Eigenschaften, wie sich dies am crassesten bei Kohlenstoff in seinen heteromorphen Modificationen Graphit und Diamant zeigt. Manche Körper, die krystallisirt in mehreren heteromorphen Modificationen vorkommen, finden sich ausserdem auch amorph, wie das Siliciumdioxyd, das hexagonal als Quarz, rhombisch als Tridymit krystallisirt und amorph als Opal vorkommt.

Isomorphie ist die von Mitscherlich zuerst beobachtete Erscheinung, dass chemisch analog zusammengesetzte Körper in Formen krystallisiren, deren Flächenwinkel nahezu gleich sind. Körper, welche diese Eigenthümlichkeit zeigen, heissen isomorphe; eine Anzahl isomorpher Körper bildet eine isomorphe Reihe; z. B. Steinsalz (ClNa), Sylvin (ClK), Chlorsilber (ClAg) und Salmiak ($ClNH_4$) (alle regulär) oder Kalkspat ($CaCO_3$), Talkspat ($MgCO_3$), Eisenspat ($FeCO_3$), Manganspat ($MnCO_3$), Zinkspat ($ZnCO_3$), (alle rhomboëdrisch mit Rhomboëderwinkeln von 105° 5′ bis 107° 40′). Wichtig ist stets die ähnliche chemische Zusammensetzung bei gleicher Krystallgestalt; direct aus dieser auf jene zu schliessen, ist voreilig und gibt deshalb auch die Anwendung des Isomorphismus zur Bestimmung des Atomgewichtes von Elementen ziemlich unsichere Resultate.

Pseudomorphie ist das Auftreten von Krystallen einer Substanz in Formen, die einer anderen Substanz zugehören; man nennt solche Krystalle Pseudomorphosen oder Afterkrystalle. Sie entstehen *a*) durch molekulare Umlagerung der Substanz ohne chemische Umwandlung (sogenannte Paramorphosen); Kalkspat geht in Arragonit über oder umgekehrt unter Beibehaltung der ursprünglichen Krystallform; *b*) durch chemische Umänderug der Substanz unter Erhaltung der Form (Umwandlungspseudomorphosen): Silber geht in Silberglanz Ag_2S, Gyps in Anhydrit (unter Abgabe von Wasser), Schwefelkies FeS_2 in Goethit $Fe_2O_3 + H_2O$ über etc; *c*) die ursprüngliche Substanz wird völlig verdrängt und eine ganz neue tritt an ihre Stelle (Verdrängungspseudomorphosen): Pyrolusit MnO_2 nach Kalkspat $CaCO_3$ etc. Ausser diesen durch chemische Vorgänge entstandenen Pseudomorphosen kennt man noch die durch mehr mechanische Processe gebildeten Umhüllungs- und Ausfüllungs-Pseudomorphosen, deren Namen einer weiteren Erklärung wohl nicht bedürfen.

Parallele Verwachsung und Zwillingsbildungen. Krystalle derselben Substanz sind zuweilen vollkommen parallel mit einander verwachsen, d. h. so, dass die physikalisch gleichen Richtungen in beiden Individuen mit einander parallel sind. Es sind somit auch die einander entsprechenden Axen und Begrenzungselemente beider Individuen parallel. Häufig ist eine grosse Zahl kleinerer Krystalle (sogenannte Sub-Individuen) zu einem grossen Krystallgebilde vereinigt, das nicht selten eine ganz andere Begrenzung zeigt, als die einzelnen Subindividuen; so findet man octaëderförmige Flusspate, die aus lauter Würfeln zusammengesetzt sind. Auch zeigen die durch parallele Verwachsung der Subindividuen gebildeten Krystalle häufig eigenthümliche Oberflächengestaltung, indem sie bald drüsig, bald facettirt, bald gestreift etc. erscheinen. Auch krumme Krystallflächen können durch nicht völlig parallele Verwachsung zustande kommen. Zwei Krystallindividuen können auch in nichtparalleler, aber durch krystallographische Gesetze bestimmter Stellung mit einander verwachsen vorkommen. Solche Verwachsungen heissen Zwillinge. Die beiden den Zwilling bildenden Individuen liegen zu beiden Seiten einer krystallographisch bestimmbaren Ebene (Zwillingsebene) symmetrisch. Die Normale auf die Zwillingsebene wird als Zwillingsaxe bezeichnet; dreht man das eine Individuum um die Zwillingsaxe um 180° herum, so wird es dem zweiten parallel. Die Zwillingsfläche ist zumeist einer wirklichen oder möglichen Krystallfläche parallel; nur bei triklinen Krystallen kommen Zwillinge vor, deren Zwillingsfläche keiner möglichen Fläche der Individuen parallel ist; in diesem Falle ist die Zwillingsaxe entweder einer in beiden Individuen gleichartigen Kante parallel oder sie steht in einer beiden Individuen gemeinsamen Fläche auf einer ebenfalls beiden gemeinsamen Kante derselben Fläche senkrecht. Selbstverständlich ist die Zwillingsbildung nicht nur auf zwei Individuen beschränkt, sondern nach dem einmal befolgten Gesetz können sich weitere Krystallindividuen anschliessen, wodurch Drillinge, Vierlinge etc. entstehen. Man unterscheidet eine reihenförmige und eine kreisförmige (cyclische) Verwachsung. Die Folge der symmetrischen Verwachsung einzelner Individuen in den Zwillingen ist, dass die letzteren häufig eine höhere Symmetrie zeigen, als die ersteren; so zeigt z. B. der gewöhnliche aus zwei triklinen Krystallen zusammengesetzte Albitzwilling Symmetrie nach einer Ebene, also die Symmetrie monokliner Krystalle. Man nennt solche Zwillingsverwachsungen, welche die Formen einer höheren Symmetrie nachahmen, mimetische Krystalle und die Erscheinung Mimesie.

Ideale und verzerrte Krystalle. Sind alle Flächen eines Krystalls so angeordnet, dass die gleichartigen Flächen vom Krystallmittelpunkt alle gleichweit entfernt sind, so schneiden sich diese Flächen zufolge ihrer symmetrischen Vertheilung um den Krystallmittelpunkt so, dass alle krystallographisch gleichen Flächen auch gleiche Form und Grösse erhalten, also congruent werden. Solche Formen, wo der krystallographischen Gleichheit der Flächen auch eine geometrische entspricht, heissen ideale Krystallformen. Aus diesen idealen Formen lassen sich durch Verschiebung der Flächen parallel mit sich selbst andere, von den ersteren krystallographisch nicht wesentlich verschiedene Formen ableiten, bei denen die krystallographische Gleichheit der Flächen nicht mehr von einer geometrischen Congruenz derselben begleitet ist; solche Formen, in denen die meisten natürlich vorkommenden krystallisirten Körper auftreten, heissen verzerrte Formen. Dieselben lassen sich durch Winkelmessungen jederzeit sicher identificiren, da durch die Verschiebung, respective das Weiterwachsen der Fläche parallel mit sich selbst eine Aenderung in ihrer Neigung gegen die übrigen Flächen nicht eintritt.

Hier folgt noch eine kurze Uebersicht über die wichtigsten Formen der einzelnen Systeme; die Bezeichnung ist die Naumann'sche.

1. Tesserales (reguläres) System. Grundform: Octaëder (begrenzt von 8 gleichseitigen Dreiecken); Zeichen O; abgeleitete Formen: Hexaëder (Würfel) $\infty O \infty$, Rhombendodekaëder ∞O, Triakisoctaëder m O, Itrositetraëder m Om, Tetrakishexaëder $m O \infty$, Hexakisoctaëder m On. Ausser diesen holoëdrischen Formen und ihren Combinationen kommen noch sowohl geneigtflächige Hemiëdrien ($\pm \frac{O}{2}$, die beiden Tetraëder etc.), sowie parallelflächige Hemiëdrien vor.

2. Quadratisches System: Grundform: Quadratische Pyramide (mit dem Axenverhältnis a : a : c) Zeichen P. Ist $c < a$, so entsteht eine stumpfe, ist $c > a$, eine spitze Pyramide. (Pyramiden erster Ordnung.) Ausser diesen gibt es noch Pyramiden zweiter Ordnung; während bei ersteren die Axen durch die Ecken gehen, gehen bei letzteren die zwei Nebenaxen durch die Mitte der Randkanten. Die Flächen der letzteren sind einer Nebenaxe parallel ausgebildet, ihr Zeichen somit $P \infty$. Ausser diesen Pyramiden können auch Nebenpyramiden auftreten, deren Axenverhältnis a : a : m c, resp. a : ∞ a : m c ist; erstere, die Nebenpyramiden erster Ordnung haben das Zeichen m P, letztere die Nebenpyramiden zweiter Ordnung das Zeichen $m P \infty$. Schneiden die Pyramidenflächen die Hauptaxe in unendlicher Entfernung, d. h. sind sie derselben parallel, so entsteht ein quadratisches Prisma. Das der ersten Ordnung hat das Zeichen ∞P, das der zweiten Ordnung $\infty P \infty$. Bei dem Parameterverhältnis a : m a : nc resultirt die ditetragonale Pyramide n P m, die allgemeinste Form dieses Systems, aus der sich durch Aenderung der Parameterverhältnisse alle übrigen Formen ableiten lassen. Ihr entspricht das ditetragonale Prisma ∞ Pm. Von Hemiëdrien seien die dem Tetraëder entsprechenden tetragonalen Sphenoïde $\pm \frac{P}{2}$ erwähnt. Betreffs der Bezeichnung ist zu bemerken, dass der auf die Hauptaxe c bezügliche Coëfficient stets vor P geschrieben wird.

3. Hexagonales System. Grundform: Hexagonale Pyramide; Axenverhältnis a : a (: ∞ a): c. Der Parameter der dritten Nebenaxe ist durch die Parameter der zwei ersten Nebenaxen sowohl hier, als bei allen anderen Formen dieses Systems bereits gegeben und seine Anführung daher eigentlich überflüssig, Zeichen P. Von ihr leitet sich das hexagonale Prisma ∞ P ab. Auch hier gibt es Pyramide (P2) und Prisma (∞ P2) zweiter Ordnung; ferners Nebenpyramiden m P und m P2. Die allgemeinste Form ist die dihexagonale Pyramide m Pn, aus der sich das dihexagonale Prisma ∞ Pn ableitet. Die Hemiëdrien der Pyramiden mP sind die Rhomboëder $\pm \frac{mP}{2} = \pm$ m R; von der dihexagonalen Pyramide leiten sich Skalenoëder $\pm \frac{m\,Pn}{2}$ ab.

4. Rhombisches System. Eine beliebige der drei ungleich langen, auf einander senkrechten Axen wird vertical gestellt und als Hauptaxe angesehen; man bezeichnet sie zumeist mit c; von den beiden Nebenaxen wird die kürzere a als Brachydiagonale, die längere b als Makrodiagonale bezeichnet. Grundform ist die rhombische Pyramide P mit dem Axenverhältnis a : b : c; wird c in unendlicher Entfernung geschnitten, so entsteht das rhombische Prisma ∞ P; wird eine der Nebenaxen in unendlicher Entfernung geschnitten, so entstehen die Domen $P \infty$, die man als Brachydoma $\breve{P} \infty$ und Makrodoma $\bar{P} \infty$ unterscheidet, je nachdem die Entwicklung parallel der Brachydiagonale a oder parallel der Makrodiagonale b erfolgt. Die Domen sind keine selbständige, geschlossene Figuren, sondern nur Flächenpaare und können daher nur in Combination mit Pyramiden- oder Prismenflächen auftreten.

5. Monoklines System. Eine der beiden zu einander schiefwinkligen Axen wird als Hauptaxe (c) angenommen; die zweite schiefwinklige und die rechtwinklige Axe sind die Nebenaxen und zwar erstere (a) die klinodiagonale, letztere (b) die orthodiagonale. — Grundform ist die monokline Pyramide P (a : b : c), die aus zwei Hemipyramiden + P und — P zusammengesetzt ist. Ihr entspricht das monokline Prisma ∞ P (parallel zur Axe c). — Findet die Entwicklung senkrecht zu b statt, so bildet sich das Klinapinakoïd $\infty \grave{P} \infty$ ebenfalls ein Flächenpaar, das nur in Combinationen vorkommen kann. Findet die Entwicklung parallel mit b statt, so entstehen Flächenpaare, die man als Querpinakoide bezeichnet und je nach ihrer Lage zu den Axen a und c Hemidomen, Orthopinakoïde oder Basisfläche nennt und in der angegebenen Reihenfolge durch $\pm$ m $\grave{P} \infty$ (wobei m auch = 1 sein kann), $\infty \grave{P} \infty$, P bezeichnet.

6. Triklines System. Eine beliebige Axe c wird vertical gestellt und als Hauptaxe betrachtet; a wird als Brachydiagonale von vorn nach hinten, die Makrodiagonale b von rechts nach links gestellt. Symmetriebenen sind nicht vorhanden; es ist nur zu jeder Fläche die ihr parallele Gegenfläche nöthig; der ganze Krystall wird begrenzt von einzelnen Flächenpaaren, welche nur dem Gesetz der rationalen Axenschnitte unterworfen sind. Man unterscheidet Viertelpyramiden, die alle 3 Axen schneiden; Hemiprismen, schneiden a und b, parallel zu c; Hemidomen schneiden die Haupt- und eine Nebenaxe und gehen der zweiten Nebenaxe parallel; endlich Pinakoïde gehen den Axenebenen parallel. NAUMANN bezeichnet auch hier eine Fläche, deren Parameterverhältnis nach WEISS durch a : b : c gegeben ist, als P und bezeichnet durch die Stellung eines zugefügten Striches, ob die Fläche P rechts oder links, oben oder unten gegeben ist, so dass P' ,P 'P P, der Reihe nach die Flächen mit dem Parameterverhältnis a : b : c, a : — b : — c etc. bedeuten. Die Ableitungszahlen (m) der Abschnitte auf der Hauptaxe werden vor- die Ableitungszahlen (n) der Abschnitte auf den Nebenaxen hinter P gesetzt; beziehen sich letztere auf die Brachydiagonale, so werden sie durch ein übergesetztes ˘, beziehen sie sich auf die Makrodiagonale, durch — bezeichnet. Die allgemeine Bezeichnung für die Viertelpyramide ist somit m P n; es gibt natürlich deren acht, dir durch die Zeichen $mP'\bar{n}$, $mP'\breve{n}$, $m'P\bar{n}$, $m'P\breve{n}$, m,Pn, $mP,\breve{n}$, $mP,\bar{n}$, $mP,\check{n}$ von einander unterschieden werden. Das allgemeine Zeichen der Hemiprismen ist ∞ Pn, der Hemidomen m P ∞, der Pinakoide ∞ P ∞, wozu noch das Zeichen oP für das basische Pinakoid kommt. Hemiëdrien sind weder im triklinen, noch im monoklinen System bekannt. A. KWISDA.

Aethan, Aethanderivate. Aethan (Aethylwasserstoff) $C_2H_6 = CH_3 - CH_3$ ist im Rohpetroleum gelöst enthalten und bildet einen Bestandtheil der aus den Petroleumquellen entweichenden Gase, welche an einzelnen Orten, z. B. Pittsburg in Nord-Amerika für gewerbliche Zwecke als Heizgas und zur Beleuchtung verwendet werden. Auch im Leuchtgas findet sich Aethan.

Aethan wird gebildet 1. aus Jodäthyl mittels nascirenden Wasserstoffs, (Einwirkung von Natriumamalgam, von Zink- und Salzsäure)

$$C_2H_5J + 2H = C_2H_6 + HJ;$$

2. durch Reduction des Jodäthyls bei Gegenwart von Wasser oder Alkohol durch verkupfertes Zink. Das Gemisch von Aethyljodid, Zink und Wasser wird im geschlossenen Rohr auf 150—160° erhitzt. Vielleicht bildet sich hier zunächst Zinkäthyl, das dann in einer zweiten Phase der Reaction durch Wasser zerlegt wird

$$2C_2H_5J + 2Zn + 2H_2O = ZnJ_2 + Zn(C_2H_5)_2 + 2H_2O = Zn(OH)_2 + 2C_2H_6;$$

3. durch Erhitzen von Jodäthyl mit starker Jodwasserstoffsäure

$$C_2H_5J + HJ = C_2H_6 + J_2;$$

4. durch Zerlegung des Zinkäthyls durch Wasser

$$Zn(C_2H_5)_2 + 2H_2O = Zn(OH)_2 + 2C_2H_6;$$

5. durch Einwirkung von Natrium auf Jodmethyl in absolut ätherischer Lösung, oder von Zink auf Jodmethyl im geschlossenen Rohr

$$2CH_3J + 2Na = CH_3 - CH_3 + 2NaJ$$
$$2CH_3J + Zn = CH_3CH_3 + ZnJ_2;$$

6. durch Elektrolyse der Essigsäure oder ihrer Salze

$$CH_3COOH + H_2O = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + CO_2 + H_2$$

hierbei entweicht am positiven Pol ein Gemenge von Kohlensäure und Aethan, während der Wasserstoff an den negativen Pol wandert.

Das Aethan gewinnt man am besten nach den Reactionen 2 und 4. Zur Darstellung nach 4 verfährt man derart, dass man Wasser langsam auf gut gekühltes Zinkäthyl tropfen lässt. — Das Aethan ist ein Gas, dass bei 4° und einem Druck von 46 Atmosphären verflüssigt werden kann. Es ist in Wasser kaum löslich, in Alkohol besser; 1 Volum absoluter Alkohol löst $1^1/_2$ Volum Aethan. Das Aethan brennt mit wenig leuchtender Flamme.

Früher glaubte man zwei Aethane zu kennen, indem man das durch Elektrolyse, oder aus Jodmethyl mittels Zink gewonnene Dimethyl $CH_3 - CH_3$ unterschied von dem Aethylwasserstoff $C_2H_5 . H$, welcher aus Aethylchlorid mit Zink und Wasser erhalten war. Erst im Jahre 1863 wies SCHORLEMMER die Identität der beiden Gase nach.

Die Derivate des Aethans können nicht durch directe Substitution der Wasserstoffatome gewonnen werden. Wie alle sogenannten Grenzkohlenwasserstoffe besitzt das Aethan grosse Widerstandsfähigkeit und ist unfähig glatte Umsetzungen einzugehen. Nur das Chlor wirkt in der Kälte direct auf

Aethan ein, indem es den Wasserstoff substituirt. Die Reaction kann bis zur vollständigen Vertretung aller Wasserstoffatome bis zur der Verbindung C_2Cl_6 getrieben werden. Es ist jedoch schwer die Einwirkung des Chlors bei einem beliebigen Punkte aufhören zu lassen. Man hat als Endproduct stets ein Gemisch aller Chlorderivate des Aethans. Man benutzt daher meist andere Methoden zur Darstellung der Halogenderivate, die in den folgenden Zeilen beschrieben werden sollen.

Die Monohalogenderivate des Aethans werden gebildet:

1. Durch Erhitzen von Aethylalkohol mit den Halogenwasserstoffsäuren;

2. durch Einwirkung der Halogenverbindungen des Phosphors auf Aethylalkohol;

3. durch Anlagerung der Halogenwasserstoffsäuren an den ungesättigten Kohlenwasserstoff Aethylen.

Im Chlor-, Brom-, Jodäthyl sind die Halogenatome leicht beweglich, d. h. sie können leicht gegen andere Atome oder Atomgruppen ausgetauscht werden. Am leichtesten beweglich ist das Jodatom, dann Brom; das Chlor sitzt am festesten z. B. reagirt Jodäthyl bereits in der Kälte mit alkoholischer Silbernitratlösung unter Bildung von Jodsilber; das Bromäthyl muss bereits erhitzt werden um in Reaction zu treten mit Silbernitrat. Chloräthyl gibt damit überhaupt keine Reaction.

Aethylbromid, Bromäthyl C_2H_5Br, wurde zuerst von SERULLAS im Jahre 1827 dargestellt und im Jahre 1858 von TOURNVILLE und NUNNELY als Anästheticum empfohlen.

Im Laboratorium wird das Bromäthyl aus Alkohol und Bromphosphor dargestellt:

$$3\,C_2H_5OH + PBr_3 = 3\,C_2H_5\,Br + P(OH)_3.$$

Dieses Präparat ist aber vom medicinischen Gebrauch auszuschliessen. Das Präparat des deutschen Arzneibuches (*Aether bromatus*, Bromäther) wird folgendermassen dargestellt: 70 *g* Alkohol werden mit 120 *g* concentrirter Schwefelsäure gemischt. Nach dem Erkalten wird zu diesem Gemisch in einem Destillirkolben in kleinen Portionen 120 *g* gepulvertes Bromkali gegeben. Der mit dem Kolben verbundene Kühler ragt mit seinem freien Ende unter Wasser um einer Verdunstung des sich bildenden Bromäthyls vorzubeugen. Nachdem die in der Kälte vor sich gehende Reaction beendet, destillirt man aus dem Sandbade bei 125° ab. Das Destillat wird erst mit einer Kaliumcarbonatlösung, hierauf mit destillirtem Wasser gewaschen und im Scheidetrichter das Bromäthyl vom Wasser getrennt. Das so gereinigte Bromäthyl wird dann mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Versetzen mit $^1/_{10}$ seines Gewichtes an frischem Mandel- oder Olivenöl vorsichtig aus dem Wasserbad destillirt. Das reine Bromäthyl geht dabei zwischen 38—40° über.

Die Reaction verläuft in zwei Phasen. Zuerst wird aus Alkohol und Schwefelsäure Aethylschwefelsäure gebildet:

$$C_2H_5OH + H_2SO_4 = H_2O + C_2H_5OSO_3H.$$

Diese Aethylschwefelsäure setzt sich dann mit Bromkali zu saurem schwefelsaurem Kali und Aethylbromid um:

$$SO_4HC_2H_5 + KBr = SO_4HK + C_2H_5Br.$$

Das Bromäthyl bildet eine farblose, lichtbrechende, leichtbewegliche Flüssigkeit von süsslichem, an Chloroform erinnerndem Geschmack. Der Siedepunkt des reinen Bromäthyls liegt bei 38·4°, sein specifisches Gewicht beträgt 1·468 bei 13°. Es ist in Wasser unlöslich, dagegen löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, fetten und ätherischen Oelen. Es ist nicht leicht entzündlich.

Das Bromäthyl ist vor dem Gebrauch als Anästheticum auf seine Reinheit zu prüfen. Der Geruch darf niemals stechend oder unangenehm sein. Es darf keine freie Bromwasserstoffsäure enthalten. Schüttelt man das Präparat mit destillirtem Wasser, so darf das Wasser mit Silbernitrat keine Trübung geben, auch darf es nicht sauer reagiren. Mit reiner concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, darf nach Verlauf einer Stunde keine Färbung eintreten (Aethylen- und Amylverbindungen). Lässt man einige Tropfen Aethylbromid in eine 3 *cm* hohe Schicht von Jodkalilösung fallen, so dürfen die sich am Boden setzenden Tropfen keine violette Färbung zeigen (freies Brom).

Das Bromäthyl ist vor Licht geschützt (gelbe Gefässe) in kleinen vollständig gefüllten, gut verschlossenen Flaschen vorsichtig aufzubewahren.

Es wird als Inhalationsanästheticum bei kleineren Operationen gebraucht.

Aethylchlorid. Chloräthyl, C_2H_5Cl, *Spiritus salis et vini, Aether chloratus,* Chloräther, wird dargestellt durch Erhitzen von Aethylalkohol mit Salzsäure unter Druck. Alkohol und möglichst concentrirte wässerige Salzsäure werden unter 40 Atmosphärendruck längere Zeit auf 150° erhitzt

$$C_2H_5OH + HCl = H_2O + C_2H_5Cl$$

das Reactionsproduct wird destillirt, die Chloräthylschicht abgehoben, mit sehr verdünnter Sodalösung gewaschen, durch Chlorcalcium getrocknet und dann rectificirt. — Das Aethylchlorid bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch und brennend süssem Geschmack. Es ist bei — 29° noch nicht fest und siedet bei + 12·5°. Das spec. Gewicht beträgt 0·921 bei 0°. In Wasser ist es nur wenig löslich, leicht in Alkohol. Chloräthyl brennt mit grüngesäumter Flamme.

Es kommt in Glasröhren mit gerader oder winkeliger Capillare in den Handel. In der Medicin wird es als Kälte-Anästheticum bei kleineren Operationen benutzt, indem man die Capillare abbricht und das Glas mit der nach unten gerichteten Spitze auf den betreffenden Körpertheil richtet. Noch bequemer für den Arzt ist die Packung des Präparates in Glasröhren mit Schraubenverschluss. Die Handwärme reicht hin, um das Chlorid in kräftigem Strahl aus der Capillare austreten zu lassen.

Der Arzt hüte sich vor einer Verwechselung dieses Präparates mit dem Aethylenchlorid $CH_2Cl — CH_2Cl$, von dem es sich durch ein bedeutend niedrigeres specifisches Gewicht und niedrigeren Siedepunkt unterscheidet.

Aethyljodid, Jodäthyl, C_2H_5J, wurde zuerst von GAY-LUSSAC im Jahre 1815 dargestellt. Es wird nach der oben unter Nr. 2 angegebenen Methode der allgemeinen Bildungsweise der Halogenderivate des Aethans gewonnen.

Zu einem Gemisch von 10 *g* rothem Phosphor und 50 *g* Alkohol (95%) bringt man 100 *g* Jod in kleinen Portionen; nach etwa 12-stündigem Stehen wird das Jodäthyl aus dem Wasserbade abdestillirt, durch Waschen mit verdünnter Natronlauge und Wasser gereinigt, mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt.

Das Jodäthyl stellt eine farblose, eigenthümlich ätherisch und etwas lauchartig riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit dar. Siedepunkt 72°, spec. Gewicht 1·94. In Wasser ist es fast unlöslich, mit Alkohol und Aether mischbar, und schwierig entzündlich. Mit Wasser auf 100° erhitzt, setzt es sich in Alkohol und Jodwasserstoffsäure um. Chlor verwandelt es in Chloräthyl, Brom in Bromäthyl. Am Licht scheidet es Jod aus. — Das Aethyljodid wirkt örtlich und allgemein anästhesirend. Innerlich genommen erzeugt es entfernte Jodwirkung. Im Organismus wird es zerlegt und das Jod als Jodkali ausgeschieden. Es wurde unter der Bezeichnung *Aether jodatus* arzneilich verwendet.

Aethylnitrit, $C_2H_5O\,(NO)$, wurde von KUNKEL im Jahre 1681 zuerst rein dargestellt. Bereits früher kannte man eine weingeistige Lösung dieses Nitrits als „versüsster Weingeist“ oder „Salpeteräther“.

Zu einer abgekühlten Mischung von 32 *ccm* Alkohol und 32 *ccm* Wasser gibt man 13·5 *ccm* Schwefelsäure und verdünnt auf 120 *ccm*. Diese Mischung lässt man langsam zu einer von einer Kältemischung umgebenen Lösung von 34·5 *g* Natriumnitrit in 120 *ccm* Wasser fliessen. Man trocknet den abgehobenen Ester über Chlorcalcium und reinigt ihn eventuell durch Destillation. Das Aethylnitrit stellt eine bewegliche Flüssigkeit von durchdringend ätherischem, obstartigem Geruche und eigenthümlich stechendem Geschmacke dar. Siedepunkt + 17°, spec. Gewicht 0·9 bei 15°. Es ist in Wasser unlöslich und brennt mit heller, weisser Flamme.

Das officinelle Präparat Aethylnitrit, der *Spiritus Aetheris nitrosi*, Salpetergeist, des deutschen Arzneibuches, besteht im Wesentlichen aus einer alkoholischen Lösung des Aethylnitrits, enthält aber stets wechselnde Mengen von Essigsäureäthylester und Acetaldehyd. Die Bereitung dieses officinellen Präparates ist folgende: 3 Theile Salpetersäure werden mit 5 Theilen Weingeist vorsichtig überschüttet und 2 Tage, ohne umzuschütteln, bei Seite gestellt. Alsdann wird diese Mischung der Destillation im Wasserbade unterworfen. Man destillirt so lange noch etwas übergeht; sollten sich aber gelbe Dämpfe im Kolben entwickeln, so muss abgebrochen werden. Das Destillat wird in einer Vorlage aufgefangen, in der sich 5 Theile Weingeist befinden. Nun wird das Destillat mit gebrannter Magnesia neutralisirt und nach 24 Stunden wieder aus dem Wasserbade destillirt. Bei dieser zweiten Destillation muss die Temperatur des Bades zu Beginn möglichst niedrig gehalten werden. — Das officinelle Präparat stellt eine klare, farblose bis gelbliche Flüssigkeit dar mit den Eigenschaften des reinen Aethylnitrits (s. o.), nur dass es mit Wasser mischbar ist infolge seines Gehaltes an Alkohol. Die frisch bereitete Lösung ist vollkommen neutral. Bei längerem Aufbewahren wird sie indes sauer, da der Essigsäureäthylester sich zum Theil in Essigsäure und Alkohol spaltet und der Acetaldehyd ebenfalls zu Essigsäure oxydirt wird. Die saure Reaction lässt sich leicht vermeiden, wenn man den Spiritus über einigen Krystallen neutralen Kaliumtartrats aufbewahrt. Das spec. Gewicht des Spiritus beträgt 0·84—0·85 bei 15°. Das Aethylnitrit wird als Geschmackscorrigens gebraucht.

Aethylnitrat, Salpeteräther, $C_2H_5O\,(NO_2)$, entsteht bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Alkohol:

$$C_2H_5OH + HNO_3 = H_2 + C_2H_5O(NO_2).$$

Bei dieser Reaction wird stets eine gewisse Menge salpetrige Säure gebildet, die man zweckmässig durch einen Zusatz von Harnstoff $CO\,(NH_2)_2$ beseitigt. Harnstoff und salpetrige Säure wirken derart auf einander ein, dass Wasser, Kohlensäure und Stickstoff gebildet werden.

$$CO\,(NH_2)_2 + 2HNO_2 = 3H_2O + CO_2 + 2N_2$$

200 *g* reine Salpetersäure von spec. Gewicht 1·4 werden mit 2 *g* salpetersaurem Harnstoff aufgekocht und nach dem Abkühlen mit 150 *g* absolutem Alkohol vermischt. Das Gemisch wird nach Zusatz von 50 *g* salpetersaurem Harnstoff aus dem Wasserbad bis auf ein Drittel abdestillirt. Zu dem Rückstand lässt man dann ein Gemisch von 4 Theilen vorher mit 1% Harnstoff aufgekochter Salpetersäure und 3 Theilen Alkohol in demselben Masse zutropfen, als die Flüssigkeit abdestillirt. Das Aethylnitrat scheidet man aus dem stark alkoholischen Destillat durch Wasser ab, wäscht es mit Wasser, trocknet mit Chlorcalcium und rectificirt aus dem Wasserbade.

Das Aethylnitrat ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die bei 87° siedet und das spec. Gewicht 1·109 bei 20° hat. Angezündet

brennt es mit weisser Flamme; über seinen Siedepunkt erhitzt, zersetzt es sich unter heftiger Explosion. Daher muss die Destillation vorsichtig geleitet und eine Ueberhitzung vermieden werden.

Von weiteren Aethylverbindungen mögen hier noch erwähnt werden:

Aethylacetat ist das als Essigäther bekannte Präparat (s. Aether).

Aethylaldehyd s. Aldehyde.

Aethyloxyd ist der gewöhnliche Aethyläther (s. Aether).

Aethyloxydhydrat ist Aethylalkohol (s. Alkohole).

Aethylphosphate und Aethylphosphorsäuren entstehen, wenn in der dreibasischen Phosphorsäure die drei Atome Wasserstoff durch Aethyl ersetzt werden. Diese Verbindungen sind farblose Flüssigkeiten. Die Monoäthylphosphorsäure, $C_2H_5H_2PO_4$, erhält man wie Aethylschwefelsäure, die Diäthylphosphorsäure, $(C_2H_5)_2HPO_4$, wie Aethylsulfat. Das normale Aethylphosphat, $(C_2H_5)_3PO_4$, wird erhalten durch Erhitzen von Silberphosphat mit Aethyljodid.

Aethylschwefelsäure, $(C_2H_5)H\,SO_4$, ist ein Zwischenproduct bei der Bildung des gewöhnlichen Aethers (s. d.). Entsteht beim Vermischen von Alkohol mit Schwefelsäure unter starker Erwärmung:

$$C_2H_5 . OH + H_2SO_4 = (C_2H_5)HSO_4 + H_2O.$$

Das gebildete Wasser setzt der Reaction eine Grenze, so dass die Mischung stets noch freie Schwefelsäure und unveränderten Alkohol enthält.

Reine Aethylschwefelsäure wird erhalten, wenn man dieses Gemisch mit Baryumcarbonat neutralisirt, wobei die überschüssige Schwefelsäure als Baryumsulfat unlöslich abgeschieden wird, während Baryumäthylsulfat in Lösung bleibt. Dieses letztere wird nun mit der genau erforderlichen Menge Schwefelsäure zersetzt, von dem gebildeten Baryumsulfat abfiltrirt und das Filtrat im Vacuum über Schwefelsäure verdampft. Man erhält so die reine Aethylschwefelsäure als farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, welche leicht zersetzbar ist. Von Wasser wird sie in Schwefelsäure und Aethylalkohol zerlegt:

$$(C_2H_5)HSO_4 + H_2O = C_2H_5 . OH + H_2SO_4,$$

Die Aethylschwefelsäure ist eine Aethersäure, d. i. der saure Aethylester der Schwefelsäure, und als Schwefelsäure, in welcher ein H-Athom durch Aethyl ersetzt ist, aufzufassen. Sie bildet einen Bestandtheil der *Mixtura sulfurica acida (Acidum Halleri)* und wird in dieser Form medicin. verwendet.

Aethylsulfat, *Schwefelsäureäthylester* $(C_2H_5)_2SO_4$, wird erhalten durch Einleiten der Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid in Aethyläther:

$$(C_2H_5)_2O + SO_3 = (C_2H_5)_2SO_4;$$

bildet eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit. Ist der neutrale Aethylester der Schwefelsäure. AD. KREUTZ.

Aether und Ester. Denkt man sich aus einem Kohlenwasserstoff ein Wasserstoffatom entfernt, so hinterbleibt ein als solcher natürlich nicht existenzfähiger Rest, der einwerthig ist. Da Sauerstoff zwei Werthigkeiten bindet, so kann er zwei solche Reste festhalten, und die so definirten Körper bilden die Classe der Aether.

Der gewöhnliche Aether, Aethyläther (Schwefeläther), der mit Leichtigkeit aus dem gewöhnlichen Alkohol zu erhalten ist — die Alkohole sind Körper, in denen die einwerthigen Kohlenwasserstoffreste mit dem einwerthigen Rest des Wassers OH verbunden sind — ist nun weit länger als seine soeben theoretisch erörterte Constitution bekannt, indem er aus Alkohol durch Wasserentziehung sich leicht bildet.

$$\underset{\text{2 Mol. Alkohol}}{2\ C_2H_5 . OH} - \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Aether}}{C_2H_5 . O . C_2H_5}$$

Das passendste Mittel für diese Wasserentziehung bildet bis heute die concentrirte Schwefelsäure, und da diese sowohl wie der Alkohol schon im Mittelalter bekannt waren, ist die Darstellung von Aether schon früh gelungen. VALERIUS CORDUS erwähnt ihn schon 1540, und gab ihm den Namen Oleum vitrioli dulce, in der Meinung, dass in ihn Bestandtheile der Schwefelsäure mitübergingen. Der noch heute übliche Name Schwefeläther für ihn ist auf jene uralte Vorstellung zurückzuführen, und bisher nicht auszurotten gewesen, obgleich ROSE schon im Jahre 1800 zeigte, dass er absolut schwefelfrei ist.

Seine Darstellung im Grossen erfolgt jetzt so, dass man 5 Theile 90-procentigen Alkohol mit 9 Theilen concentrirter Schwefelsäure kalt mischt, und dies Gemisch, in das ein Thermometer eingeführt wird, in einem Destillationsapparat auf 140° erhitzt. Ist dieser Punkt erreicht, so lässt man in das heisse Gemisch, in dem Maasse, in welchem der Aether überdestillirt, Alkohol nachfliessen, bis etwa die sechsfache Menge des ursprünglich angewandten Alkohols verbraucht ist.

Lässt man die Temperatur über 140° steigen, so tritt eine andere Art der Wasserentziehung ein, und indem ein Molecül Alkohol ein Molecül Wasser verliert, bildet sich Aethylengas.

$$\underset{\text{1 Mol. Alkohol}}{C_2H_5 . OH} \quad - \quad \underset{\text{Wasser}}{H_2O} \quad = \quad \underset{\text{Aethylengas.}}{C_2H_4}$$

Ausserdem können zwischen Alkohol und Schwefelsäure sich noch andere Umsetzungen vollziehen (siehe weiterhin), und so hat die wahre Aufklärung des Processes, nach welchem sich bei diesem Vorgang der Aether bildet, ganz ungeheure Mühe erfordert, und die zahlreichen theoretischen und praktischen, von den berühmtesten Chemikern in der ersten Hälfte des Jahrhunderts zu seiner Aufklärung durchgeführten Untersuchungen — erst WILLIAMSON klärte 1851 den Vorgang vollständig auf — haben namentlich die theoretischen Anschauungen in der organischen Chemie ausserordentlich gefördert, und auf ihren jetzigen hohen Standpunkt bringen helfen.

Der auf dem angegebenen Wege erhaltene Aether ist noch nicht rein, er enthält Wasser, Alkohol und schweflige Säure, letztere von einer Zersetzung der Schwefelsäure herrührend, beigemischt.

Nachdem man ihm ein wenig Natronhydrat zur Bindung der schwefligen Säure zugefügt hat, destillirt man ihn nochmals. Hierbei passiren die Dämpfe einen mit Holzkohlen gefüllten Cylinder, in welchem ihnen übelriechende Beimengungen entzogen werden. So lange das Thermometer 35° zeigt, fängt man das Destillat als rein auf. Das oberhalb 35—80° übergehende Gemisch von Aether und Alkohol wird der nächsten zu rectificirenden Portion wieder zugesetzt. Von 80—100° kommt ein Gemisch von Alkohol und Wasser, aus dem der Alkohol wieder gewonnen und in die Fabrication zurückgeführt wird.

Trotz der grossen Flüchtigkeit des Aethers gelingt es mit den jetzigen vorzüglichen Kühlvorrichtungen unter genauer Einhaltung der passendsten Mischungsverhältnisse und Temperaturen 99% der theoretisch möglichen Ausbeute an Aether aus dem zur Fabrication verwendeten Alkohol zu gewinnen.

Für die Gewinnung von Aether im Laboratorium ist noch manche andere Methode brauchbar. Von diesen wollen wir nur jene anführen, welche auf das schlagendste die von uns angenommene Vorstellung, im Aether seien zwei Kohlenwasserstoffreste durch ein Sauerstoffatom zusammengehalten, beweist.

Im Alkohol löst sich das Metall Natrium unter Wasserstoffentwickelung, und man erhält so die Verbindung $C_2H_5 . ONa$, das Natriumalkoholat. Lässt man Jodwasserstoffsäure auf Alkohol passend einwirken, so erhält man Jodäthyl. Und nach der Gleichung

$$\underset{\text{Natriumalkoholat}}{C_2H_5 . ONa} \quad + \quad \underset{\text{Jodäthyl}}{C_2H_5 . J.} \quad = \quad \underset{\text{Aether}}{C_2H_5 . O . C_2H_5} \quad + \quad \underset{\text{Jodnatrium}}{NaJ.}$$

liefern diese beiden Körper bei der Einwirkung auf einander den Körper $C_2H_5 . O . C_2H_5$, welcher absolut identisch mit dem gewöhnlichen Aether ist, womit dessen Formel endgiltig feststeht.

Diese von uns besprochene Art der Aethergewinnung gestattet nun zugleich beliebige gemischte Aether darzustellen. Lassen wir auf Natriumäthylat Jodmethyl wirken, so bekommen wir Aethylmethyläther:

$$\underset{\text{Natriumäthylat}}{C_2H_5 . O . Na} + \underset{\text{Jodmethyl}}{CH_3 . J} = \underset{\text{Aethylmethyläther}}{C_2H_5 . O . CH_3} + \underset{\text{Jodnatrium.}}{NaJ}$$

Gemischte Aether sind also solche, in denen zwei verschiedene Kohlenwasserstoffreste an das Sauerstoffatom gebunden sind. Theoretisch sehr interessant, spielen sie praktisch bisher keine Rolle.

Nur der Aethylmethyläther wurde von Richardson als Anästheticum empfohlen, da er sicher und ohne üble Nachwirkung anästhesiren soll, hat sich aber nicht einzubürgern vermocht.

Der Aether par excellence, der also auch als Diäthyloxyd bezeichnet werden kann, siedet, wie erwähnt, unter 760 *mm* Druck bei 34·9°. Der Handelsäther ist niemals völlig rein. Um seinen Wassergehalt zu entfernen lässt man ihn einige Zeit über Chlorcalcium stehen, giesst ihn dann ab, und lässt ihn hierauf gewöhnlich einige Stunden unter Rückfluss über am Boden liegen bleibende Natriumscheiben sieden, die sich aber sehr bald mit einer Haut, die jede weitere Einwirkung hindert, überziehen. Weit besser thut man deshalb nach meinen Erfahrungen eine Legirung von Kalium und Natrium zu benutzen, wie man sie etwa durch Zusammendrücken gleich grosser Stücke der beiden Metalle in einem Schälchen erhält. In siedendem Aether schwimmt die Legirung dauernd als blanke geschmolzene Metallkugel in der Flüssigkeit, und entfernt infolge dessen sehr rasch das Wasser und wohl auch die letzten Spuren von Alkohol, so dass das nachherige Destillat auch als von letzterem frei angesehen werden kann. Solcher Aether ist jetzt für Mediciner von Wichtigkeit, die Milchsäure im Magensaft nach der Methode von Boas (Deutsche medicin. Wochenschrift 19. 942.) nachweisen wollen, da diese Methode alkoholfreien Aether erfordert.

Prüfung auf Reinheit des Aethers. Die Pharm. germ. schreibt vor, dass bestes Filtrirpapier, welches mit ihm getränkt wird, nachdem er verdunstet ist, keinen Geruch mehr abgeben darf. Ein solcher würde also darauf hinweisen, dass ihm schwerer flüchtige Substanzen, wohl namentlich jene, die, wie erwähnt, bei der Rectification des Rohäthers durch Kohle entfernt werden sollen, beigemischt geblieben sind.

Der nach freiwilliger Verdunstung von 5 *ccm* Aether in einer Glasschale sich zeigende feuchte Beschlag darf blaues Lackmuspapier nicht röthen. Dieser Beschlag rührt theilweise vom Wassergehalt des Aethers her, theils mag er sich bei der starken Verdunstungskälte aus der Luft niederschlagen. Seine saure Beschaffenheit zeigt also einen Säuregehalt des Aethers an.

Kaliumhydroxyd, mit Aether übergossen, darf sich innerhalb einer halben Stunde nicht gelb färben.

10 *ccm* Aether, mit 1 *ccm* Kaliumjodidlösung in einem vollen geschlossenen Glasstöpselglase häufig geschüttelt, dürfen im zerstreuten Tageslichte innerhalb einer Stunde keinerlei Färbung erkennen lassen. Das etwaige Eintreten dieser beiden letzten Reactionen wird durch Vinylalkohol bedingt. (Siehe Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1889. 2863.) Vinylalkohol ist das niedrigste Glied in der Reihe derjenigen Alkohole, in denen doppelt gebundene Kohlenstoffatome vorkommen; seine Formel ist daher $CH_2 : CH . OH$.

Der Aether soll vor Licht geschützt aufbewahrt werden, indem dieses namentlich in feuchtem Aether die Zersetzungen, speciell das Sauerwerden begünstigt.

Ausser den als einfache und gemischte Aether bezeichneten Verbindungen hat man nun auch noch zusammengesetzte Aether, die man zur Erleichterung der Uebersicht aber besser nach Gmelins Vorschlag als Ester bezeichnet.

Ester. Unter Estern versteht man die Verbindungen, die man erhält, wenn eine Säure auf einen Alkohol so einwirkt, dass diese beiden unter Austritt von Wasser zu einer neuen Verbindung zusammentreten.

Wir sahen, dass Schwefelsäure und Alkohol bei 140° Aether liefern, indem die erstere auf zwei Molecüle Alkohol wasserentziehend wirkt. Lassen wir diese beiden Körper aber nur unter schwachem Erwärmen auf einander reagiren, so vereinigen sie sich ebenfalls unter Austritt von Wasser, zu dem aber diesmal je ein Molecül Schwefelsäure und je ein Molecül Alkohol die nöthigen Componenten liefern, und geben so die Aethylschwefelsäure nach der Gleichung:

$$SO_2{<}^{OH}_{OH} + C_2H_5 . OH = SO_2{<}^{O . C_2H_5}_{OH} + H_2O.$$

Schwefelsäure Alkohol Aethylschwefelsäure Wasser.

Aendern wir die Bedingungen der Einwirkung etwas ab, so gelingt es auch in das zweite Hydroxyl der Schwefelsäure den Aethylrest einzuführen, und wir erhalten unter Austritt von zwei Molecülen Wasser den Schwefelsäureäthylester zu Folge der Gleichung:

$$SO_2{<}^{OH}_{OH} + 2\ C_2H_5 . OH = SO_2{<}^{O . C_2H_5}_{O . C_2H_5} + 2\ H_2O.$$

Schwefelsäure Alkohol Schwefelsäureäthylester Wasser.

Wie es hier von der Schwefelsäure besprochen ist, können nun auch die Alkohole mit organischen Säuren zu Estern zusammentreten. Ist die Säure einbasisch, so muss, wie die Ueberlegung lehrt, der entstehende Ester neutral sein. Ist sie zweibasisch, so kann, wie wir bei der Schwefelsäure sehen, ein saurer Ester (die Aethylschwefelsäure) und ein neutraler Ester (Schwefelsäureäthyläster) erhalten werden. Und so fort.

Als Aethersäuren (Estersäuren, saure Ester) bezeichnet man also ätherartige Verbindungen, welche den sauren Salzen der Metalle entsprechen; sie entstehen durch Ersetzung des vertretbaren Wasserstoffs organischer oder anorganischer Säuren durch Alkoholradicale in derselben Weise wie die Ester, welche den neutralen Salzen der Metalle entsprechen. Einbasische Säuren liefern stets neutrale Ester, mehrbasische hingegen liefern entweder neutrale oder saure Ester (Aethersäuren), je nachdem der vertretbare Wasserstoff der Säure ganz oder nur theilweise durch Alkoholradicale ersetzt wird.

Da es umgekehrt auch mehrwerthige Alkohole gibt, so kann bei diesen sich die Esterbildung so vollziehen, dass je ein Hydroxyl des Alkohols nach dem anderen mit einem Säurerest zusammentritt. Das Glycerin $C_3H_8O_3$ ist z. B. ein dreiwerthiger Alkohol, und liefert mit der einwerthigen Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$ daher drei Arten von Ester:

$$C_{17}H_{35} . COOH + C_3H_5 . (OH)_3 = (C_{17}H_{35} . COO)(OH)_2 . C_3H_5. + H_2O.$$

Stearinsäure Glycerin Monostearin

$$2\,(C_{17}H_{35} . COOH) + C_3H_5 . (OH)_3 = (C_{17}H_{35} . COO)_2OH . C_3H_5 + 2\ H_2O.$$

Distearin

$$3\,(C_{17}H_{35} . COOH) + C_3H_5(OH)_3 = (C_{17}H_{35}COO)_3 . C_3H_5 . + 3\ H_2O.$$

Tristearin

Die letzte Verbindung, das Tristearin, findet sich in allen thierischen Fetten.

Ueber das chemische Allgemeinverhalten der Aether und Ester lässt sich etwa Folgendes sagen. Während die wahren Aether in chemischer Beziehung sich sehr indifferent verhalten, nur von wenigen Reagentien angegriffen werden, sind die Ester leicht wieder in ihre Componenten, die Säure und den Alkohol, zu zerlegen. Man braucht sie zu dem Zwecke nur mit Alkalien, z. B. Kalilauge, zu kochen:

$$CH_3 . COO . C_2H_5 + KOH = CH_3 . COOK + C_2H_5 . OH.$$

Essigsäureäthylester Kaliumhydroxyd Essigsaures Kalium Alkohol.

Dieser Spaltungsprocess führt den Namen „Verseifung“ und zwar daher, weil nach der gleichen Methode die natürlichen Fette, welche der

Hauptsache nach ein Gemisch von Tristearin, Tripalmitin, Trioleïn sind, in die Alkaliverbindungen der Stearin-, Palmitin- und Oelsäure, welches Gemisch dann als Seife dient, und in Glycerin zerlegt werden.

Wir wollen nun speciell die Darstellung der in der Medicin benutzten Ester besprechen.

Von Verbindungen zwischen anorganischen Säuren und Alkoholen finden zwei Verwendung, der Salpetergeist und das Amylnitrit.

Der Salpetergeist ist, wie schon der Name andeutet, keine reine chemische Verbindung. Er enthält neben Salpetersäureäthylester viel Salpetrigsäureäthylester, sowie auch Acetaldehyd, welcher letztere bei seiner leichten Oxydirbarkeit sehr zum Uebergang in Essigsäure neigt. Neben den genannten Körpern finden sich noch eine Reihe anderer in geringer Menge in ihm. (S. Aethanderivate: Aethylnitrit.)

Das Amylnitrit ist Salpetrigsäureamylester. Seine Darstellung erfolgt am besten nach dem von WITT (Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft 1886. 915.) angegebenen Verfahren. Man mischt eine verdünnte wässrige Lösung von Natriumnitrit mit etwas mehr als der theoretischen Menge Amylalkohol, und lässt in der Kälte verdünnte Salzsäure zufliessen. Dabei scheidet sich das Amylnitrit als ölige Schicht aus, welche abgehoben und rectificirt, das Amylnitrit sofort rein mit fast quantitativer Ausbeute liefert.

Die vorzügliche Ausbeute wird natürlich dadurch veranlasst, dass bei dieser Gewinnungsmethode die salpetrige Säure in statu nascendi zur Wirkung kommt:

$$\underset{\text{Salpetrige Säure}}{NO_2H} + \underset{\text{Amylalkohol}}{C_5H_{11}\,.\,OH} = \underset{\text{Amylnitrit}}{NO_2\,.\,C_5H_{11}} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O.}$$

Das Amylnitrit ist eine gelbliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 99° und spec. Gew. 0·905, die, namentlich wenn sie nicht chemisch rein ist, zur Zersetzung neigt, und deshalb am besten vor Licht und Luft geschützt aufbewahrt wird.

Von rein organischen Estern kommt hier nur der Essigsäureäthylester, kurzweg Essigäther (*Aether aceticus*) genannt, in Betracht. Man gewinnt ihn, indem man 130·5 Th. concentrirte Schwefelsäure mit 65·5 Th. Alkohol von 90% mischt, und zu dieser Mischung 100 Th. fein gepulvertes wasserfreies essigsaures Natrium (welches aus dem krystallisirten Salz durch so lange fortgesetzes Erhitzen über freier Flamme erhalten wird, als noch Wasserdämpfe entweichen) allmählig hinzugibt:

$$\underset{\text{Essigsäure}}{CH_3\,.\,COOH} + \underset{\text{Alkohol}}{C_2H_5OH} = \underset{\text{Essigäther}}{CH_3\,.\,COO\,.\,C_2H_5} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O.}$$

Die Mischung wird nach 24-stündigem Stehen aus dem Wasserbade abdestillirt. Dem so gewonnenen Rohproduct entzieht man durch zugegebenes Natriumcarbonat etwa freie Essigsäure und rectificirt es sodann. Der reine Essigäther siedet bei 77° und hat ein spec. Gew. von 0·924.

Ausserdem verwendet man in der Medicin noch den Aether bromatus. Dieser Körper gehört chemisch durchaus nicht in diese Classe. Wie seine Zusammensetzung C_2H_5Br zeigt, ist er vielmehr ein bromirter Kohlenwasserstoff (s. Aethanderivate: Aethylbromid).

Und ganz ähnlich verhält es sich mit dem Aether Petrolei. Dieser ist ein kaum entwirrbares Gemisch von niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen der Methanreihe, welches bei der Darstellung des reinen Petroleums aus dem Rohpetroleum mitgewonnen wird, indem der Feuergefährlichkeit halber nur die höher siedenden Kohlenwasserstoffe dieser Reihe als Petroleum verkauft werden dürfen. Bei der Destillation wird daher der Petroleumäther gesondert aufgefangen, mit dem man womöglich niemals in einem Raum, in welchem offene Flammen brennen, arbeiten soll.

Abgesehen von den drei erwähnten Estern, wird noch eine recht bedeutende Anzahl von ihnen im Grossen dargestellt, und zwar speciell ihres angenehmen Geruchs wegen, der ihre Verwendung in der Parfümerie, der Spirituosenfabrication u. s. w. ermöglicht (als sog. Fruchtäther, Obstäther), eine Verwendungsart, die DOEBEREINER zuerst vorgeschlagen hat. Ihre Darstellung entspricht der für den Essigester angegebenen, und namentlich durch Mischung verschiedener von ihnen kann man viele natürliche Gerüche täuschend nachahmen.

So erhält man den Erdbeeräther durch Mischen von Essigsäureäthylester mit Essigsäureamylester und Buttersäureäthylester. Orangenessenz wird dargestellt durch Zusammengeben von 20 Th. Chloroform, 20 Th. Aldehyd, 50 Th. Essigsäureäthylester, 10 Th. Ameisensäureäthylester, 10 Th. Buttersäureäthylester, 10 Th. Benzoësäureäthylester, 10 Th. Salicylsäuremethylester, 10 Th. Essigsäureamylester, 100 Th. Orangenschalenöl, 10 Th. Weinsäure nebst 100 Th. Glycerin.

Als Sulfäther, Thioäther bezeichnet man geschwefelte Aether, welche sich den Aethern ganz ähnlich verhalten und durch Einwirkung von Alkylhaloiden auf Schwefelkalium erhalten werden können: $2\ C_2H_5Cl + K_2S = (C_2H_5)_2\ S + 2\ KCl$; oder durch directe Ersetzung des Sauerstoffs der Aether durch Schwefel vermittelst Phosphorsulfid: $5\,(C_2H_5)_2\ O + P_2S_5 = 5\ (C_2H_5)_2\ S + P_2O_5$. Die Thioäther sind farblose, in Wasser nicht unlösliche Flüssigkeiten, von widerlichem, knoblauchartigem Geruch. Mit Salpetersäure oxydirt addiren sie 1 und 2 Atome Sauerstoff und gehen in Sulfoxyde und Sulfone über, z. B. $(C_2H_5)_2SO$ und $(C_2H_5)_2SO_2$.

LASSAR-COHN.

Aetherische Oele. Mit dem Namen „ätherische Oele“ bezeichnet man in den Pflanzen vorkommende Verbindungen, welche man diesen, obgleich sie meist höher als das Wasser sieden, dennoch durch Destillation mit Wasserdampf entziehen kann. Da sie fast alle im Wasser unlöslich oder kaum löslich sind, scheiden sie sich im Destillat je nach ihrem specifischen Gewicht als oben aufschwimmende oder am Boden liegende Schicht wieder ab. Fast allen kommt ein charakteristischer Geruch zu, den auch die betreffenden Pflanzen zeigen, und nur selten sind sie in diesen chemisch mit weiteren Stoffen zu einer geruchlosen Verbindung vereinigt, aus welcher erst eine Art von Gährung oder ein Ferment sie in Freiheit setzt. Letzteres ist z. B. beim Amygdalin der bitteren Mandeln der Fall. Dieses zerfällt erst beim Stehen mit Wasser und Emulsin, einem in dieser Frucht vorhandenen Ferment, unter Aufnahme von Wasser in Bittermandelöl, Traubenzucker und Blausäure. Den genauen Vorgang gibt folgende Gleichung wieder:

$$\underset{\text{Amygdalin}}{C_{20}H_{27}NO_{11}} + \underset{\text{Wasser}}{2\ H_2O} = \underset{\text{Bittermandelöl}}{C_7H_6O} + \underset{\text{Traubenzucker}}{2\ C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Blausäure}}{HCN}$$

Nur wenige Pflanzen sind so reich an ätherischem Oel, dass man es durch Auspressen gewinnen kann, wie das Citronenöl, aus den meisten wird es also durch Destillation mit Wasserdampf dargestellt, andere sind wieder so arm daran, dass man es nur mittelst Fett oder Paraffin aus ihnen zu extrahiren vermag. Aus letzterem führt man das Oel dann mittelst Durchschüttelns in Alkohol über.

Der Unterschied der ätherischen und fetten Oele besteht darin, dass die letzteren mit Wasserdämpfen nicht flüchtig sind und daher auf Papier einen bleibenden Fettfleck erzeugen, während derselbe, wenn er von ersteren herrührt, in dem Masse, als sie sich verflüchtigen, auch wieder verschwindet.

Die chemische Zusammensetzung der ätherischen Oele schwankt ausserordentlich, die meisten von ihnen sind Gemische von Terpenen $C_{10}H_{16}$ (s. d.) mit Derivaten anderer Körperclassen, wie Phenolen, Aldehyden u. s. f.

Viele ätherische Oele sind in therapeutischer Hinsicht von grosser Wichtigkeit, da sie häufig die Wirksamkeit derjenigen Substanzen bedingen, in

welchen sie sich vorfinden, wie dies namentlich bei den sogenannten aromatischen Mitteln der Fall ist. Sie finden auch für sich und als Zusatz zu äusserlichen und inneren Arzneien mannigfache medicinische Verwendung. Zahlreiche von ihnen oder ihren Bestandtheilen besitzen eine ausgesprochen antiseptische Wirkung, auf welche ihre Wirksamkeit in vielen Fällen zurückgeführt wird, z. B. bei der Verwendung als aromatische Magenmittel bei abnormen Gährungserscheinungen des Magens.

Andere finden ihres Wohlgeruches wegen vielfache Verwendung in der Parfümerie, sowie zum Aromatisiren von Zuckerwaren, Liqueuren etc. Manche von ihnen sind, wie schon erwähnt, in Wasser nicht ganz unlöslich, solche Lösungen bilden die destillirten Wässer der Apotheken.

Wir wollen hier kurz die in der Medicin Verwendung findenden Oele besprechen.

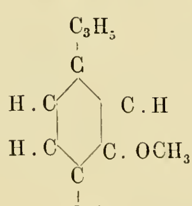
Anisöl, *Oleum Anisi*, wird durch Dampfdestillation aus dem Samen von Pimpinella anisum gewonnen. Seine Bestandtheile sind ein Terpen und 90—95% Anethol, $C_{10}H_{12}O$, welches auch Anisstearopten genannt wird. Es ist lange für den Methylester des Paraallylphenols gehalten worden, ist aber in Wirklichkeit der Methylester des isomeren Propenylphenols, und hat die Constitutionsformel $CH_3 . CH : CH . C_6H_4 . OCH_3$, wie aus seiner von PERKIN nach der folgenden Gleichung ausgeführten Synthese folgt:

$$\underset{\text{Paramethoxyphenylcrotonsäure}}{COOH . CH_2 . CH : CH . C_6H_4 . OCH_3} = \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2} + \underset{\text{Anethol}}{CH_3 . CH : CH . C_6H_4 . OCH_3}$$

bei welcher die Säure durch Erhitzen auf 230° in Kohlensäure und Anethol zerlegt wurde. Das Anethol findet sich in geringeren Mengen auch im Fenchelöl und Esdragonöl.

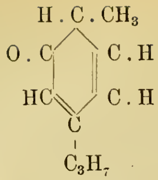
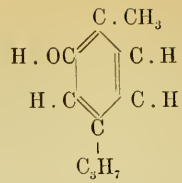
Das Kalmusöl, *Oleum Calami*, ist ein gelbbräunliches aromatisch und sehr bitter schmeckendes Oel, über dessen chemische Zusammensetzung wenig bekannt ist.

Das Nelkenöl, *Oleum Caryophyllorum*, wird aus den getrockneten Blüthenknospen von Caryophyllus aromaticus, die sehr reich an ihm sind, gewonnen. Es besteht aus einem Terpen und Eugenol. Dies letztere ist ein Phenol, und geht infolge dessen beim Schütteln von Nelkenöl mit Kalilauge in diese über, aus der es durch Säuren wieder abgeschieden wird. Es ist in chemischer Beziehung der Methylester eines Allyldioxybenzols, und hat speciell folgende Constitution:



Durch Oxydation mit einer verdünnten Lösung von übermangansaurem Kalium liefert es unter passenden Bedingungen Vanillin, welches aus ihm im Grossen dargestellt worden ist. — Eugenol findet sich auch im Pimentöl, sowie im Ceylonzimmtöl.

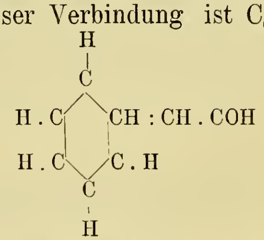
Beim Kümmelöl, *Oleum Carvi*, sind zwei Sorten zu unterscheiden, das aus Carvum carvi gewonnene besteht hauptsächlich aus einem Terpen und Carvol, welches letztere 40—50% des Oeles ausmacht. Das Carvol steht in chemischer Beziehung dem Oxycymol sehr nahe, in das es durch Umlagerung z. B. beim Erhitzen mit etwas glasiger Phosphorsäure leicht übergeht:

 Carvol  Oxycymol

Es ist also als Ketoderivat des Dihydrocymols aufzufassen. Es findet sich auch im Dillöl und Krauseminzöl.

Das aus Cuminum Cyminum gewonnene Oel besteht aus Cymol und Cuminol. Das Cymol ist p-Methylnormalpropylbenzol $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_3 & (1)\\ C_3H_7 & (4)\end{matrix}\right.$ und Cuminol ist p-Isopropylbenzaldehyd, der sich auch im Cicutaöl findet. Als Aldehyd (siehe dort) verbindet er sich mit saurem schwefligsaurem Natrium zu schwerlöslichen Krystallen, die seine Trennung vom Terpen leicht bewerkstelligen lassen.

Den Hauptbestandtheil des Zimmtöls, *Oleum Cinnamomi*, sowohl aus Persea Cinnamomum als aus Persea Cassia, bildet der Zimmtaldehyd C_9H_8O. Die aufgelöste Formel dieser Verbindung ist $C_6H_5 . CH{:}CH . COH$ oder



Seine Synthese ist schon verhältnismässig recht lange ausgeführt. Sie beruht auf der Einwirkung von trockenem salzsaurem Gas auf ein Gemisch von Acetaldehyd und Benzaldehyd. Das salzsaure Gas spielt, wie so häufig, die Rolle des Wasser entziehenden Mittels und, unter Austritt von einem Molecül desselben, vereinigen sich die Componenten zum Zimmtaldehyd:

$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5 . COH} + \underset{\text{Acetaldehyd}}{CH_3 . COH} = \underset{\text{Zimmtaldehyd}}{C_6H_5 . CH : CH . COH} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Auch nach einer ganzen Reihe von anderen Verfahren ist der Zimmtaldehyd synthetisch dargestellt worden.

Das Fenchelöl, *Oleum Foeniculi* (aus Anethum Foeniculum oder Foeniculum officinale), besteht aus einem Terpen, sowie 60—70% Anethol, neben dem noch ein ihm isomerer Körper vorhanden ist.

Das Wachholderöl, *Oleum Juniperi*, besteht hauptsächlich aus Terpenen. In der Kälte scheidet es einen festen Körper, ein Stearopten, aus, dessen Zusammensetzung noch nicht näher erforscht ist.

Das Lorbeeröl, *Oleum Lauri*, ist ein Gemisch verschiedener Terpene.

Das Lavendelöl, *Oleum Lavandulae*, scheint auch hauptsächlich aus Terpenen zu bestehen, und ebenso

Das Macisöl, *Oleum Macidis*.

Ueber das Rosenöl, *Oleum Rosae*, ist in chemischer Beziehung wenig Sicheres bekannt. 2000 *kg* Blätter und noch mehr sind zur Gewinnung von 1 *kg* desselben nöthig. Es besteht aus 2 Bestandtheilen, einem flüssigen, welches das wohlriechende Princip repräsentirt, und dem die Formell $C_{16}H_{34}$ zukommt, sowie einem Stearopten von der Formel $C_{20}H_{42}$, welches geruchlos ist und krystallisirt erhalten werden kann.

Das Rosmarinöl, *Oleum Rosmarini*, besteht zu 80% aus einem Terpen, und enthält ausserdem Borneol und Campher.

Das Senföl, *Oleum Sinapis* C_4H_5SN, ist der Allylester der Isothiocyansäure. Seine aufgelöste Formel ist also $CS{:}N . C_3H_5$. Seine Synthese kann

hiernach keine Schwierigkeiten bereiten. Sie muss sich z. B. nach folgender Umsetzungsgleichung bewerkstelligen lassen:

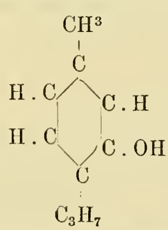
$$\underset{\text{Schwefelcyanbarium}}{(CNS)_2Ba} + \underset{\text{Jodallyll}}{2\,C_3H_5J} = \underset{\text{Senföl}}{2\,CSN\,.\,C_3H_5} + \underset{\text{Jodbarium}}{BaJ_2}$$

und wird das Senföl nach diesem Verfahren auch im Grossen synthetisch dargestellt (Vergl. Allylverbindungen).

Terpentinöl, *Oleum Terebinthinae.* Aus den Stämmen von Coniferen fliesst, nachdem Einschnitte in sie gemacht wurden; der sogenannte Terpentin aus. Wird er einer Destillation mit Wasserdampf unterworfen, so geht mit diesem das Terpentinöl über, während als Rückstand ein Harz, das Colophonium, bleibt. Das Terpentinöl zeigt je nach seinem Ursprung ein wechselndes Verhalten, indem es stets ein Gemenge verschiedener Terpene ist, auch wechselt deren Drehungsvermögen, so drehen deutsches, französisches und venetianisches Terpentinöl die Ebene des polarisirten Lichtes nach links, während englisches sie nach rechts dreht.

Das Thymianöl, *Oleum Thymi*, ist ein gelbgrünes Oel, welches der Hauptsache nach aus Thymen $C_{10}H_{16}$, Cymol $C_{10}H_{14}$ und Thymol $C_{10}H_{14}O$ besteht. Der wichtigste Bestandtheil von diesen dreien ist der letzte, der seiner ausgezeichneten antiseptischen Eigenschaften wegen grosse Verwendung findet. Seine Wirkung soll der des Phenols nicht nachstehen, vor dem er die viel geringere Giftigkeit voraus hat, so dass er z. B. ein für Zahnwässer sehr geeignetes Antisepticum ist.

In weit grösseren Mengen als im Thymianöl findet das Thymol sich aber im Ajowanöl. Die Trennung von seinen Begleitern erfolgt durch Ausschütteln der Oele mit Kalilauge, in der es sich als Phenol auflöst, und aus welchem es Säuren wieder freimachen. Treibt man das so erhaltene Rohthymol nochmals mit Wasserdämpfen über, so erhält man es schon sehr rein, und um es in Krystallform zu bringen, krystallisirt man es schliesslich aus Alkohol um. In chemischer Beziehung ist das Thymol Methylpropylphenol in folgender Anordnung der Gruppen am Benzolring:



Ausser diesen in der Pharmakopoe aufgeführten Oelen, wollen wir die folgenden, des besonderen Interesses wegen, das sie bieten, besprechen.

Das Bayöl aus den Blättern von Myrica acris destillirt, welches aus einem Terpen und viel Eugenol besteht, findet in Form des Bayrums als die Kopfhaut stärkendes Mittel Verwendung.

Das Bittermandelöl (siehe über sein Vorkommen den Beginn des Artikels) findet seines angenehmen Geruchs wegen viel Verwendung in der Parfümerie, Seifenfabrication u. s. w. Chemisch ist es Benzaldehyd, und wird es, seitdem es Ausgangsmaterial für eine zahlreiche Reihe von Farbstoffen (Bittermandelölgrün z. B.) ist, in grossen Mengen synthetisch dargestellt (s. Aldehyde).

Bemerkt sei, dass es noch ein „künstliches Bittermandelöl“ gibt, welches mit dem echten aber nur hinsichtlich des Geruchs einige Aehnlichkeit hat, und z. B. zum Parfümiren billiger Seifen dient. Diese Substanz ist das Nitrobenzol, welches durch Einwirkung von Salpetersäure auf Benzol erhalten wird:

$$\underset{\text{Benzol}}{C_6H_6} + \underset{\text{Salpetersäure}}{HNO_3} = \underset{\text{Nitrobenzol}}{C_6H_5NO_2} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

Es ist sehr giftig.

Das Pfefferminzöl besteht aus einem Terpen und enthält ausserdem das Menthol $C_{10}H_{20}O$. Dieser letztere Körper hat unter dem Namen Migränestift eine weit verbreitete Benutzung erlangt. In chemischer Beziehung ist er Oxyhexahydrocymol.

Das Wintergrünöl ist ein aus Gaultheria procumbens gewonnenes Oel von sehr angenehmem Geruch und dementsprechender Verwendung. Es besteht aus einem Terpen und hauptsächlich Salicylsäuremethylester, dessen synthetische Herstellung heute keine Schwierigkeiten bereitet.

LASSAR-COHN.

Aldehyde und Ketone. Aldehyde sind solche Körper, welche die einwerthige Gruppe — $C\langle^{H}_{O}$, gewöhnlich kurzweg — CHO geschrieben, enthalten. Sie entstehen als Zwischenglieder bei der Oxydation von primären Alkoholen (siehe dort) zu Säuren. So liefert der gewöhnliche Branntwein, der Aethylalkohol, hierbei den Acetaldehyd:

$$\underset{\text{Aethylalkohol}}{CH_3 . CH_2 . OH} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Acetaldehyd}}{CH_3 . CHO} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Den Namen für die Körperclasse hat Liebig eingeführt, es ist eine Abkürzung von *Alkohol dehydrogenatum.*

Ausser durch Oxydation aus den Alkoholen können die Aldehyde auch durch Reduction der zugehörigen Säuren gewonnen werden; diese wird für diesen Zweck durch trockene Destillation von deren Kalksalzen mit ameisensaurem Kalk bewirkt:

$$\underset{\text{Essigsaures Calcium}}{(CH_3 . COO)_2Ca} + \underset{\text{ameisensaures Calcium}}{(H . COO)_2Ca} = \underset{\text{Acetaldehyd}}{2\,(CH_3 . COH)} + \underset{\text{Calciumcarbonat.}}{2\,Ca\,CO_3}$$

Nach der ersten Methode stellt man die Aldehyde dar, wenn die entsprechenden Alkohole leicht zugänglich sind, nach der zweiten, wenn dieses mit den erforderlichen Säuren der Fall ist.

Formaldehyd. Der einfachste Aldehyd H.COH ist der der Methanreihe, und von seinen Beziehungen zur Ameisensäure her führt er den Namen Formaldehyd. Man erhält ihn durch Oxydation von Methylalkohol, die aber, da die meisten Oxydationsmittel ihn sogleich weiter zu Ameisensäure und diese sofort zu Kohlensäure und Wasser oxydiren, in ganz besonderer Art, nämlich so ausgeführt werden muss, dass man die Dämpfe von Methylalkohol mit Luft gemischt über glühendes Platin leitet. Hierbei findet die flammenlose Verbrennung desselben zu Formaldehyd statt. Mit Hilfe eines guten Kühlers, durch welchen man die Verbrennungsproducte leitet, erhält man eine formaldehydhaltige Flüssigkeit. Formaldehyd ist ein Gas, das bei -21^0 siedet. Die Methode seiner Darstellung ist in den letzten Jahren so vervollkommnet worden, dass jetzt $40^0/_0$-ige wässerige Lösungen von ihm im Handel sind. Wie alle Aldehyde zeigt er eine ganz erstaunliche Reactionsfähigkeit (siehe weiterhin), und lassen sich mit seiner Hilfe theils eine Unsumme neuer Körper gewinnen, theils ermöglicht er, viele früher schwer zugängliche Substanzen jetzt mit verhältnismässig geringer Mühe darzustellen.

Der Formaldehyd zeigt, ebenso wie seine nächsten Homologen, die Eigenschaft, sich zu polymerisiren, und geht dabei in das Trioxymethylen $(CH_2O)_3$, welches ein dreifach so grosses Molekül repräsentirt, über. Dieses hat in neuerer Zeit unter der Bezeichnung Triformol, Paraform arzneiliche Anwendung als Darmantisepticum gefunden.

In Gegenwart von Kalkmilch kann man aber aus Formaldehyd auch einen Körper von 6fach so grossem Moleculargewicht erhalten: $C_6H_{12}O_6$. Er selbst kann schon als Kohlehydrat bezeichnet werden, und seine versechsfachte Formel ist als Summenformel geradezu iden-

tisch mit der derjenigen Körper, die zur Traubenzuckergruppe gehören. Wirklich zeigt auch die aus dem Formaldehyd gewonnene „Formose" die Eigenschaften dieser Zucker.

Dies ist besonders im Hinblick auf die Anschauung Baeyers von Interesse, der schon im Jahre 1870 (Berichte der deutschen chem. Gesellsch. 3. 68), im Gegensatz zu Liebig's älteren Ansichten, behauptet hat, die Kohlensäure der Luft werde in den Blättern der Pflanzen zu Formaldehyd reducirt, der dann durch einfache Polymerisation Zucker liefern könne, und neuerdings gewinnt diese Annahme sehr an Wahrscheinlichkeit, nachdem Bach kürzlich (Comptes rendus de l'acad. des sciences 116. 1389) bewiesen hat, dass sich wirklich Formaldehyd bei der Reduction der Kohlensäure durch Sonnenlicht bildet.

Acetaldehyd. Das nächst höhere Homologe des Formaldehyds ist der Acetaldehyd, $CH_3.COH$. Im Laboratorium erhält man ihn durch Oxydation von Spiritus mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure. Technisch wird er als Nebenproduct bei der Spiritusrectification gewonnen, indem er sich in dem sogenannten Vorlauf, den zuerst übergehenden Theilen des Destillates, findet. Seinen Ursprung verdankt er natürlich der Einwirkung der Luft auf den Spiritus, die namentlich bei der Filtration desselben über Kohle, die zu dessen Reinigung nöthig ist, zur Einwirkung Gelegenheit hat.

Der Acetaldehyd (Aldehyd, Essigsäurealdehyd, Aethylaldehyd) bildet eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, erstickenden Geruch, die bei 21° siedet und mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar ist. An der Luft oxydirt er sich zu Essigsäure.

Auch er liefert durch Addition oder Condensation mit anderen Körpern leicht Derivate. Wie alle Aldehyde addirt er z. B. Blausäure, und dies ist ein ganz allgemeiner Weg, um von Aldehyden zu Oxysäuren, die um ein Kohlenstoffatom reicher als der Ausgangsaldehyd sind, zu kommen. In unserem Specialfall führt die Methode zur Synthese der Milchsäure:

$$\underset{\text{Acetaldehyd}}{CH_3.COH} + \underset{\text{Blausäure}}{HCN} = \underset{\text{Aldehydhydrocyanid.}}{CH_3.C\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown CN\end{matrix}}$$

Die Cyangruppe geht nun, unter dem Einfluss von Säuren oder Alkalien, indem 2 Moleküle Wasser in Wirksamkeit treten, in die Carboxylgruppe und Ammoniak über, was eben zum milchsauren Ammoniak führt:

$$\underset{\text{Aldehydhydrocyanid}}{CH_3.C\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown CN\end{matrix}} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} = \underset{\text{Milchsäure}}{CH_3.C\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown COOH\end{matrix}} + \underset{\text{Ammoniak.}}{NH_3}$$

Der Traubenzucker enthält z. B. auch eine Aldehydgruppe. Lagert man an diese Blausäure an und stellt die zugehörige Säure dar, so hat Fischer gezeigt, wie man diese wieder in den zugehörigen Zucker überführen kann, und auf diesem Wege Zucker, die im Molecül um ein Kohlenstoffatom reicher als das in der Natur vorkommende Ausgangsmaterial sind, herzustellen ermöglicht.

Der Acetaldehyd polymerisirt sich ebenfalls namentlich durch Spuren von Beimengungen wie Zinkchlorid Salzsäure u. s. w. Bei niedriger Temperatur liefert er so den Metaldehyd $(C_2H_4O)_n$, einen festen Körper vom Schmelzpunct 115°, von dem die Anzahl der zu ihm zusammengetretenen Moleküle nicht feststeht. Ausserdem kann er noch zu einem verdreifachten Molekül $(C_2H_4O)_3$ sich polymerisiren, welches eine bei 124° fast unzersetzt siedende Flüssigkeit ist. Sie führt den Namen Paraldehyd und hat eine kurze Zeit eine Rolle als Schlafmittel gespielt. Die sehr störende Nebeneigenschaft des Mittels, dem Athem des Patienten einen widerlichen Geruch zu ertheilen, liess es bald wieder aus dem Arzneischatz verschwinden.

Auch ein anderes, aber sehr wichtiges Schlafmittel steht in naher Beziehung zum Acetaldehyd, das ist der dreifach gechlorte Aldehyd (Trichloraldehyd), das Chloral CCl_3 . COH.

Man kann zwar Chloral durch Chloriren von wasserhaltigem Aldehyd gewinnen, doch ist die Methode seiner Darstellung die, dass man Chlor in absoluten Alkohol leitet. Hierbei wirkt das Chlor zuerst oxydirend, und dann chlorirend. Es entstehen reichlich Nebenproducte, und sind die Umsetzungs-

gleichungen, nach welchen der Uebergang des Alkohols in Chloral erfolgt, nicht sicher festgestellt. Das freie Chloral ist eine bei 98° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·54.

Mit Wasser in Berührung gebracht, verwandelt sich die Flüssigkeit merkwürdigerweise unter Aufnahme von einem Molekül desselben in Krystalle, die die Zusammensetzung $C_2HCl_3O + H_2O$ haben, und unter dem Namen Chloralhydrat officinell sind. So wie mit Wasser liefert sie auch Krystalle mit je einem Molekül Alkohol, und man kennt ein Chloralmethylalkoholat, Chloraläthylalkoholat u. s. w.

Wir haben bereits die Polymerisationen des Acetaldehyds erwähnt, die zu indifferenten Körpern führen, es können aber 2 Moleküle desselben auch zu einem neuen Körper so zusammentreten, dass wiederum ein Aldehyd entsteht, der nun wegen der 4 Kohlenstoffatome, die er enthält, in die Butanreihe gehört. Dieser Körper, Aldol genannt, ist zuerst von WÜRTZ bei der Einwirkung von Salzsäure auf Acetaldehyd nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Acetaldehyd}}{CH_3.COH} + \underset{\text{Acetaldehyd}}{CH_3.COH} = \underset{\text{Aldol}}{CH_3.CH.OH.CH_2.COH}$$

erhalten worden.

Das Aldol seinerseits verliert leicht 1 Mol. Wasser und geht in den Crotonaldehyd nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Aldol}}{CH_3.CH.OH.CH_2.COH} = \underset{\text{Crotonaldehyd}}{CH_3.CH:CH.COH} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

über, den man, ohne erst Aldol darzustellen, auch direct aus dem Acetaldehyd gewinnen kann, indem man diesen mit $^1/_{10}$ seines Volums conc. wässeriger Natriumacetatlösung 24 Stunden lang auf 100° erhitzt. Er bildet eine stechend riechende, in Wasser ziemlich leicht lösliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·033 bei 0°, die bei 104—105° siedet.

Der nächste Homologe des Acetaldehyds ist der Propylaldehyd. Wenn es auch 2 Propylalkohole gibt, nämlich

$$\underset{\text{Normaler Propylalkohol}}{CH_3.CH_2.CH_2.OH} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Isopropylalkohol}}{CH_3.CH.OH.CH_3}$$

so vermag doch nur der erste, welcher ein primärer Alkohol ist, bei der Oxydation einen Aldehyd zu geben, während der Isopropylalkohol ein Keton liefert. Es kann also nur einen Propylaldehyd geben. Sein Verhalten ähnelt ganz dem des Acetaldehyds.

In der Butanreihe gibt es dann zwei Aldehyde u. s. f. Von Aldehyden mit doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen lernten wir schon den Crotonaldehyd kennen. Das nächst niedrigere Glied mit 3 Kohlenstoffatomen ist das Acroleïn $CH_2:CH.COH$. Es ist natürlich durch Oxydation aus dem zu dieser Reihe gehörigen Allylalkohol zu erhalten. Doch stellt man es, wegen der leichteren Zugänglichkeit des Ausgangsmaterials, lieber aus Glycerin durch Wasserentziehung dar.

Ganz allgemein kommt (mit verschwindenden Ausnahmen) den Aldehyden die Eigenschaft zu, sich mit saurem schwefligsaurem Natrium zu krystallisirenden Verbindungen zu vereinigen. Dies Verhalten bietet natürlich ein ganz vorzügliches Mittel zu ihrer Abscheidung aus irgend welchen Gemischen, z. B. aus ätherischen Oelen.

Das Bestreben der Aldehyde in die zugehörigen Säuren überzugehen — sie sind ja die Zwischenstufe der Oxydation der Alkohole zu diesen:

$$\underset{\text{Alkohol}}{CH_3.CH_2OH} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Aldehyd}}{CH_3.COH} + H_2O \qquad \underset{\text{Aldehyd}}{CH_3.COH} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3.COOH}$$

ist sehr gross, und aus den Lösungen edler Metalle scheiden sie diese grade-

zu aus, um sich auf Kosten des mit jenen verbundenen Sauerstoffs zu oxydiren. Bei vorsichtigem Arbeiten scheidet sich speciell Silber als glänzender Belag an den Wänden der Gefässe ab.

Diese Entdeckung ist insofern von grosser Bedeutung gewesen, als sie wenigstens zum Theil das Versilbern des Glases, für die Spiegelfabrication, das bis dahin nur mit dem für den Arbeiter so giftigen Amalgam ausgeführt werden konnte, durch dieses der Gesundheit nicht schädliche Verfahren zu ersetzen gestattet hat.

Neben der Aldehydgruppe können natürlich in dem betreffenden Körper die verschiedensten anderen Atome oder Atomcomplexe vorhanden sein, die Aldehydgruppe behält deswegen doch ihre specifischen Eigenschaften. Von solchen Körpern haben wir das Chloral, den Trichloracetaldehyd kennen gelernt. So wie der Acetaldehyd bei der Oxydation Essigsäure gibt, liefert dieses bei der gleichen Behandlung Trichloressigsäure:

$$\underset{\text{Chloral}}{CCl_3 . COH} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Trichloressigsäure}}{C . Cl_3 . COOH}$$

Man kennt also Körper, die zugleich Aldehyd und Säure, oder Aldehyd und Alkohol u. s. w. sind.

So wie in der Methanreihe, gibt es auch in der Benzolreihe wahre Aldehyde, indem in diesen Körpern die einwerthige Gruppe COH natürlich auch Wasserstoffatome zu vertreten vermag. Der bekannteste dieser Aldehyde ist der Benzaldehyd.

Benzaldehyd (Bittermandelöl) C_6H_5COH, ist in reinem Zustand zuerst von Liebig und Wöhler im Jahre 1837 dargestellt und bezüglich seiner Zusammensetzung näher studirt worden. Er ist bisher fertig gebildet nur in der Sumatrabenzoë vorgefunden worden. Er bildet den Hauptbestandtheil des aus den bitteren Mandeln, Pfirsich-, Aprikosen-, Kirsch- und Pflaumenkernen, der Rinde und der Blüthe von Prunus padus und aus vielen anderen, amygdalinhaltigen, der Familie der Amygdaleen und Pomaceen angehörenden Pflanzen dargestellten ätherischen Oeles. Neben Blausäure bildet er den Hauptbestandtheil des officinellen Bittermandelöles (Oleum amygdalarum amararum aethereum).

Der Benzaldehyd entsteht: *a*) Durch Oxydation des zugehörigen Alkohols — Benzylalkohols. — *b*) Durch Reduction der entsprechenden Säure — Benzoësäure (Destillation von benzoësaurem mit ameisensaurem Kalk). — *c*) Aus Benzalchlorid durch Ueberhitzen mit Wasser oder Schwefelsäure, oder Kalkmilch (technische Methode). — *d*) Aus Amygdalin durch Spaltung mit Schwefelsäure oder mittelst Emulsin neben Glucose und Blausäure.

Der Benzaldehyd ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehmem Bittermandelölgeruch, er siedet bei 179°, spec. Gewicht 105 bei 15°. In Wasser nur wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich. Er brennt mit stark russender Flamme.

Sein Verhalten ist völlig das eines Aldehydes, also ist er *a*) leicht oxydirbar zur Säure und reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung; *b*) reducirbar zum Alkohol; *c*) addirbar zu Natriumbisulfit; *d*) addirbar zu Blausäure; *e*) mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin verbindbar. Daneben besitzt er aber auch noch die charakteristischen Merkmale eines Benzolderivates, indem er durch Halogen substituirbar, nitrirbar u. s. w. ist.

Salicylaldehyd, Oxybenzaldehyd, $C_6H_4 \langle {OH \atop COH}$. Der Salicylaldehyd findet sich in den Blüthen, den Blättern und dem Wurzelstock von Spiraea ulmaria und von anderen krautartigen Spiräarten. Er wird gebildet bei der Oxydation von Saligenin, Populin und Salicin, sowie neben p-Oxybenzaldehyd bei der Einwirkung von Chloroform und Kalilauge auf Phenol.

Zur Darstellung des Salicylaldehydes unterwirft man ein Gemisch aus 3 Thl. Salicin, 3 Th. Kaliumchromat, 36 Th. Wasser und 4½ Th. Schwefelsäure der Destillation und sammelt das mit den Wasserdämpfen übergehende Oel.

Am leichtesten wird der Salicylaldehyd in folgender Weise gewonnen: Zu einer auf 50—60° erwärmten, in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben befindlichen Lösung von 20 Th. Natronhydrat und 10 Th. Phenol in 30—35 Th. Wasser lässt man allmälig 15 Th. Chloroform unter fortwährendem Schütteln fliessen. Ist die erste heftige Reaction vorüber, so führt man die Einwirkung durch ¼stündliches Kochen zu Ende, destillirt das unzersetzte Chloroform ab und fügt schliesslich Salzsäure bis zur starksauren Reaction hinzu. Der gebildete, als Oel abgeschiedene Aldehyd, wird mit Wasserdampf abgeblasen, und von dem anhaftenden Phenole durch Ueberführung in die schwerlösliche Doppelverbindung mit Natriumbisulfit getrennt.

Der Salicylaldehyd ist eine farblose aromatisch-bittermandelölähnlich riechende, brennend schmeckende, ölige Flüssigkeit, welche bei 196° siedet und bei — 20° erstarrt. Das spec. Gewicht beträgt 1·172 bei 15°. In Wasser löst er sich in beträchtlicher Menge mit neutraler Reaction. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung intensiv violett. Der Salicylaldehyd vereinigt in sich die Eigenschaften eines Aldehydes und eines Phenoles. Mit sauren schwefligsauren Alkalien liefert er daher krystallisirbare Doppelsalze und mit starken Basen in Wasser leicht lösliche Metallverbindungen. Durch Reduction geht der Salicylaldehyd in Saligenin, durch Oxydation in Salicylsäure über.

Der Salicylaldehyd findet Anwendung zu Parfümeriezwecken.

Protocatechualdehyd, Dioxybenzaldehyd, $C_6H_3(OH)_2COH$; (COH:OH:OH = 1:3:4), entsteht beim Erhitzen von Vanillin, und von Piperonal oder Opiansäure mit verdünnter Salzsäure auf 200°. Ferner bei der Einwirkung von Chloroform und Kalilauge auf Brenzcatechin. — Er bildet farblose, glänzende, in Wasser leicht lösliche, bei 150° schmelzende Nadeln, deren Lösung durch Eisenchlorid grün gefärbt wird.

Vanillin, Methylprotocatechualdehyd, $C_8H_8O_3$ oder $C_6H_3(OH)(OCH_3)COH$; ($COH:OCH_3:OH = 1:3:4$). Das Vanillin bildet den riechenden und wirksamen Bestandtheil der Vanilleschoten. Es findet sich ferner in sehr kleiner Menge, vielleicht als Zersetzungsproduct des Coniferins, in gewissen Rohrzuckerarten und im Rohspiritus, ferner im Spargel. Künstlich entsteht es durch Zersetzung des Coniferins, durch Oxydation des Eugenols, durch vorsichtige Oxydation des Curcumins, sowie des Harzes des Olivenbaumes, des Olivins und durch Einwirkung von Chloroform und Kalilauge auf Guajacol.

Da das in den Vanilleschoten enthaltene Vanillin sich zum Theil an der Aussenfläche derselben in Gestalt von glänzenden, weissen Nadeln absetzt, so lässt es sich daraus schon auf mechanischem Wege in kleiner Menge gewinnen. In beträchtlicherer Menge wird es erhalten, wenn man die zerkleinerte Vanille mit Aether auszieht. Der beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibende Rückstand wird durch Umkrystallisiren gereinigt.

Um das Vanillin aus dem im Cambialsafte der Nadelhölzer vorkommenden, der Gruppe der Glucoside angehörenden Coniferin $C_{16}H_{22}O_8 + 2\,H_2O$, darzustellen, löst man 10 Th. davon in heissem Wasser, lässt die concentrirte Lösung in dünnem Strahle in eine mässig warme Mischung von 10 Th. Kaliumbichromat, 15 Th. Schwefelsäure und 80 Th. Wasser fliessen und erwärmt das Ganze etwa 3 Stunden lang am Rückflusskühler bis zum Sieden. Das gebildete Vanillin wird entweder nach der Filtration mit Aether ausgezogen, oder direct durch Wasserdampfdestillation isolirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt das Vanillin als ein gelbes, nach einigen Tagen krystallinisch erstarrendes Oel zurück, welches durch Umkrystallisiren aus Wasser, unter Anwendung einer geringen Menge Thierkohle zu reinigen ist.

Bei dieser Bereitung wird das Coniferin durch Schwefelsäure zunächst in Traubenzucker und Coniferylalkohol gespalten und letzterer alsdann durch das Oxydationsgemisch in Vanillin übergeführt:

$$\underset{\text{Coniferin}}{C_{16}H_{22}O_8} + 2\,H_2O = \underset{\text{Traubenzucker}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Coniferylalkohol}}{C_6H_3\left\{\begin{array}{l}OCH_3\\OH\\C_3H_4OH\end{array}\right.}$$

$$\underset{\text{Coniferylalkohol}}{C_{10}H_{12}O_3} + O = \underset{\text{Vanillin}}{C_6H_3\left\{\begin{array}{l}OCH_3\\OH\\COH\end{array}\right.} + \underset{\text{Aldehyd.}}{C_2H_4O}$$

Das Vanillin krystallisirt in sternförmig gruppirten, angenehm vanilleartig riechenden und schmeckenden Nadeln, welche schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, sowie in Alkohol und Aether löslich sind. Es schmilzt bei 80—81° und sublimirt bei höherer Temperatur. Es zeigt wie alle Oxyaldehyde die Eigenschaften eines Aldehydes und eines Phenols. Nascirender Wasserstoff führt es in Vanillinalkohol $C_8H_{10}O_3$ (farblose Nadeln, Schmelzpunkt 115°), Oxydationsmittel in Vanillinsäure $C_8H_8O_4$ (farblose Nadeln, Schmelzpunkt 207°) über.

Eisenchlorid färbt das Vanillin und seine Lösung blau. Bringt man Vanillin, in Alhohol gelöst, mit der doppelten Menge Pyrogallol und hierauf mit starker Salzsäure zusammen, so tritt eine blauviolette Färbung von Pyrogallolvanilleïn ein. Phloroglucin erzeugt unter den gleichen Bedingungen eine feurigrothe Färbung von Phloroglucinvanilleïn.

Das Vanillin findet als Ersatz von Vanille Verwendung.

Ketone. Für die Ketone charakteristisch ist die zweiwerthige Gruppe : CO. Sie ähneln in vieler Beziehung den Aldehyden. Ist doch auch die gleiche Gruppe in ihnen und in den Aldehyden enthalten, nur mit dem Unterschied, dass in den letzteren die eine weitere Werthigkeit der Gruppe durch Wasserstoff gesättigt ist, während hier beide Werthigkeit derselben durch Atomcomplexe gesättigt sind.

Man erhält die Ketone hauptsächlich durch Oxydation secundärer Alkohole:

$$\underset{\text{Isopropylalkohol}}{CH_3\,.\,CH\,.\,OH\,.\,CH_3} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Aceton}}{CH_3\,.\,CO\,.\,CH_3} + H_2O$$

oder durch trockene Destillation der Kalksalze der entsprechenden Säuren:

$$\underset{\text{Essigsaures Calcium}}{\begin{array}{l}CH_3\,.\,COO\diagdown\\CH_3\,.\,COO\diagup\end{array}Ca} = \underset{\text{Aceton}}{\begin{array}{l}CH_3\diagdown\\CH_3\diagup\end{array}CO} + \underset{\text{Calciumcarbonat.}}{Ca\,CO_3}$$

Die letztere Methode führt sofort zu gemischten Ketonen, wenn man die Kalksalze zweier Säuren mischt und destillirt (nur die Verwendung von ameisensaurem Calcium führt zu Aldehyden; siehe dort):

$$\underset{\text{Essigsaures Calcium}}{\begin{array}{l}CH_3\,.\,COO\diagdown\\CH_3\,.\,COO\diagup\end{array}Ca} + \underset{\text{Propionsaures Calcium}}{\begin{array}{l}CH_3\,.\,CH_2\,.\,COO\diagdown\\CH_3\,.\,CH_2\,.\,COO\diagup\end{array}Ca} = \underset{\text{Methyläthylketon}}{2\begin{array}{l}CH_3\diagdown\\CH_3CH_2\diagup\end{array}CO} + \underset{\text{Calciumcarbonat.}}{2\,CaCO_3}$$

Die Ketone sind nicht weniger reactionsfähig, als die Aldehyde. Auch sie addiren Blausäure, sie verbinden sich mit saurem schwefligsaurem Natrium zu schwer löslichen Körpern u. s. f., aber sie reduciren nicht ammoniakalische Silberlösungen, weil sie durch einfache Sauerstoffzufuhr keine Säuren nach Art der Aldehyde bilden können.

Aceton. Das möglichst einfache Keton ist dasjenige, in welchem die beiden Werthigkeiten der CO-Gruppe durch Methyl gesättigt sind, $CH_3\,.\,CO\,.\,CH_3$, das Dimethyketon, welches von Alters her den Namen Aceton führt. Es ist eine bei 56° siedende Flüssigkeit von pfefferminzartigem Geruch. Man stellt es durch trockene Destillation essigsaurer Salze dar, und soll man (Deutsches

Reichs-Patent 40982) zu dem Zweck essigsaures Baryum trocken oder essigsaures Calcium mit überhitztem Wasserdampf destilliren. Auch findet sich das Aceton unter den Producten der trockenen Destillation des Holzes. In der chemischen Grossindustrie werden bedeutende Quantitäten von ihm gebraucht.

Das Aceton findet sich auch im Harn, ebenso in Exsudaten und Transsudaten, sowie im Blut. Die Tagesmenge im normalen menschlichen Harn beträgt aber höchstens 0·01 *g*. Sie kann jedoch sehr stark anwachsen, und diese Vermehrung tritt namentlich in den schwereren Stadien der Zuckerkrankheit auf.

Den Nachweis des Acetons im Harn führt man am bequemsten folgender Art: Man fügt zu etwa 10 *ccm* des Harns im Reagenzglase einige Tropfen einer frischbereiteten Lösung von Nitroprussidnatrium, und dann etwas Natronlauge. Dabei färbt sich jeder Harn roth, und die Färbung kann herrühren von dem normalen Harnbestandtheil, dem Kreatinin, oder vom Aceton. Zur Unterscheidung dieser beiden fügt man jetzt Eisessig zu, worauf, wenn nur Kreatinin zugegen ist, sogleich Entfärbung eintritt, während bei Anwesenheit von Aceton die Farbe nur noch dunkler bordeauxroth wird.

Die Gegenwart von Aceton im Urin kann sich schon durch den Geruch bemerkbar machen, auch kann die Expirationsluft des Kranken einen Geruch nach Aepfeln oder Obst annehmen. Neben demselben sucht man im Urin stets nach der Acetessigsäure, deren Gegenwart die röthliche Färbung des Urins mit Eisenchlorid anzeigt. In den schweren Stadien der Zuckerkrankheit findet sich wohl auch noch die β-Oxybuttersäure, für die es einen bequemen Nachweis auf chemischem Wege noch nicht gibt.

Der chemische Zusammenhang dieser 3 Körper ist ein ziemlich naher:

$$\underset{\beta\text{ - Oxybuttersäure}}{CH_3.CH.OH.CH_2.COOH} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Acetessigsäure}}{CH_3.CO.CH_2.COOH} + H_2O$$

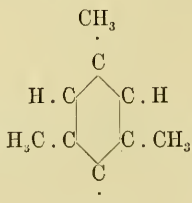
$$\underset{\text{Acetessigsäure}}{CH_3.CO.CH_2.COOH} - \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2} = \underset{\text{Aceton}}{CH_3.CO.CH_3}$$

β-Oxybuttersäure geht durch Oxydation in Acetessigsäure, und diese durch Kohlensäureabspaltung in Aceton über.

Aehnlich wie der Acetaldehyd vermag sich das Aceton zu condensieren zu Mesityloxyd und Phoron, und destillirt man es mit concentrirter Schwefelsäure, so liefert es den Kohlenwasserstoff Mesitylen:

$$\underset{\text{Aceton}}{3C_3H_6O} = \underset{\text{Mesitylen}}{C_9H_{12}} + \underset{\text{Wasser.}}{3\,H_2O}$$

Wie man jetzt weiss, ist Mesitylen symmetrisches Trimethylbenzol, und dies ist einer der ersten bekannt gewordenen Uebergänge von Körpern mit gradlinigen Kohlenstoffketten in ringförmig gebundene Atomcomplexe:

3 Mol. C_3H_6O Aceton liefern  + 3 Mol. Wasser.

Mesitylen.

Die Anzahl der ausser dem Aceton dargestellten Ketone ist natürlich ausserordentlich gross, uns wird hier aber nur noch das sogenannte Acetophenon und das Benzophenom interessieren.

Acetophenon. $C_6H_5 - CO - CH_3$ ist der einfachste Repräsentant der gemischten aromatischen Ketone. Es entsteht durch Destillation von benzoësaurem mit essigsaurem Kalk:

$$\underset{\text{Benzoësaures Calcium}}{\begin{matrix}C_6H_5.COO\\C_6H_5.COO\end{matrix}\!\!>Ca} + \underset{\text{essigsaures Calcium}}{\begin{matrix}CH_3.COO\\CH_3.COO\end{matrix}\!\!>Ca} = 2.\underset{\text{Acetophenon}}{\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\!\!>CO} + \underset{\text{Calciumcarbonat,}}{2\,CaCO_3}$$

wie auch aus Benzol durch Acetylchlorid und Aluminiumchlorid. — Est stellt farblose, bei 20° schmelzende Blätter dar, die in Wasser wenig löslich sind und unzersetzt bei 200° sieden. In Alkohol, Aether, Chloroform und fetten Oelen ist es leicht löslich. Es vereinigt in sich die Eigenschaften eines Ketons der Fettreihe und eines Benzolderivates. Es gibt jedoch merkwürdigerweise mit saurem, schwefligsaurem Natron keine krystallisirende Verbindung — durch Oxydation geht es in Benzoë und Kohlensäure über.

Unter dem Namen „Hypnon" wurde es von DUJARDIN-BEAUMETZ als Hypnoticum bei Erwachsenen empfohlen.

Benzophenon $C_6H_5 - CO - C_6H_5$ wird durch Destillation von benzoësaurem Kalk (Peligot 1834) dargestellt und entsteht auch direct durch Oxydation des Diphenylmethans $(C_6H_5)_2CH_2$ mit Chromsäure. Es wird auch erhalten durch Zusatz von Aluminiumchlorid zu einer Lösung von Phosgen $(COCl_2)$ in Benzol. — Es ist das einfachste rein aromatische Keton und zeigt vollkommenen Ketoncharakter, ist also reducirbar zu Benzhydrat, bildet mit Phosphorpentachlorid ein Dichlorid, vereinigt sich mit Phenylhydrazin u. s. f. — Das Benzophenon stellt farblose oder schwach gelbliche, rhombischen Säulen dar, die bei 48—49° schmelzen. Es siedet bei 295°. In Wasser ist es unlöslich.

Es sind auch Körper, die neben der Ketongruppe Säuregruppen u. s. w. enthalten, reichlich bekannt. Einer derselben ist uns in dieser Abhandlung begegnet, es ist die Acetessigsäure $CH_3.CO.CH_2.COOH$. Gerade sie ist, in Folge der Anordnung der verschiedenen Gruppen, die sie enthält, einer der reactionsfähigsten Körper, den wir überhaupt kennen. LASSAR-COHN.

Alkaloïde. Als organische Basen bezeichnet man eine sehr grosse Anzahl stickstoffhältiger Substanzen, die wie das Ammoniak, das früher den Namen „flüchtiges Alkali" führte, basische Eigenschaften besitzen. Die zuerst bekannten organischen Basen waren vegetabilischen Ursprungs; man nannte sie „Alkaloïde".

Der Gedanke, dass sich in der Natur, besonders in den Pflanzen specifische Heilmittel für die verschiedenen Krankheiten finden müssten, stammt aus dem Alterthum. Erst im 16. Jahrhundert formulirte aber der berühmte Begründer der jatrochemischen Schule, PARACELSUS, diesen Gedanken dahin, dass er in jedem Körper ein eigenthümliches Princip, eine Quintessenz annahm, welche dem Körper besondere Heilwirkungen verleihe. Diese Quintessenz oder wie man sich später ausdrückte, das „wirksame Princip" aus Drogen zu isoliren, bemühte sich in vielen Fällen schon PARACELSUS selbst mit seinen Schülern und es wird berichtet, dass insbesondere das Opium Gegenstand seiner eifrigsten Bemühungen gewesen sei. Bei BOYLE (2. Hälfte des 17. Jahrh.) finden wir sogar schon eine Vorschrift, wie das Opium zu behandeln sei, um dessen Wirksamkeit zu steigern, die nach den heutigen chemischen Kenntnissen durchaus nicht irrationell erscheint. Aehnliches findet sich in der alten Literatur noch in zahlreichen Fällen und nicht nur in Bezug auf das Opium, sondern auch auf die Chinarinde. Zahlreiche Untersuchungen über die Wirksamkeit von verschiedenen Drogen, Hand in Hand mit Analysen derselben, wurden ausgeführt in dem Bestreben, sich eine Controle zu verschaffen gegen schon zu damaliger Zeit übliche Fälschungen. So hat im Anfange unseres Jahrhunderts ein Pariser Apotheker SEGUIN über 600 Proben von Chinarinden untersucht und sich auch eingehend mit dem Opium befasst; seine Studien hätten ihn zur Entdeckung der organischen Pflanzenbasen führen müssen, wenn er nicht in den Vorurtheilen der damaligen Zeit befangen, seine Resultate falsch interpretirt hätte. Aehnlich erging es dem portugiesischen Arzte GOMEZ, der bald darauf (1810) thatsächlich das wirksame Princip in der Chinarinde in krystallinischer

Form isolirte und Cinchonin nannte, ohne zu erkennen, dass es ein basischer Körper sei, den er in Händen hatte. Das Vorurtheil bestand nämlich in der festen Meinung, dass Pflanzen und Thiere nur saure oder neutrale, nicht aber basische Körper erzeugen können, wovon sich auch DEROSNE nicht loszusagen vermochte, nachdem er sogar entdeckt hatte, dass der von ihm aus Opium extrahirte krystallisirte Körper, sich in vielen Beziehungen ähnlich verhalte, wie die Mineralbasen und wie diese auf Pflanzenfarbstoffe wirke.

Dem deutschen Apotheker SERTÜRNER blieb es im Anfange unseres Jahrhunderts (1805—1807) vorbehalten, die richtige Auffassung für die Natur des wirksamen Körpers im Opium zu finden. Er sprach es direct aus, dass die im Opium enthaltene Meconsäure nicht in freiem Zustande darin enthalten sei, sondern in salzartiger Verbindung mit einer krystallisirten Substanz, welcher er ausschliesslich die narkotische Wirkung des Opiums zuschrieb, die er Morphium (principium somniferum) nannte und von der er ausdrücklich sagt, sie habe ähnliche chemische Functionen, wie die Alkalien. In einer späteren Arbeit (1817) weist SERTÜRNER auf die Analogie in dem Verhalten des Morphiums und des Ammoniaks hin.

Der Begriff einer „organischen Base", eines Alkaloïdes wurde demnach zuerst durch SERTÜRNER in die Wissenschaft eingeführt und von diesem Zeitpunkte an, beschäftigten sich die chemischen Forscher mit Vorliebe mit dem Aufsuchen von Alkaloïden in den Pflanzen, von der richtigen Voraussetzung ausgehend, dass wenn dem Morphium die physiologische Wirkung des Opiums zuzuschreiben ist, Aehnliches sich auch bezüglich anderer Pflanzen ergeben werde. Es währte in der That nicht lange, bis eine grosse Anzahl von Pflanzenbasen entdeckt, isolirt, in reinem Zustande dargestellt, analysirt und auf ihren therapeutischen Werth untersucht waren. Vom Jahre 1817 bis zum Jahre 1835 wurden nachstehende Alkaloïde entdeckt: Morphin, Narcotin, Veratrin, Strychnin, Piperin, Delphinin, Brucin, Chinin, Cinchonin, Solanin, Caffein, Chelidonin, Corydalin, Berberin, Coniin, Nicotin, Curarin, Aricin, Sanguinarin, Codein, Narcein, Chinidin, Atropin, Hyoscyamin, Aconitin, Colchicin, Pseudomorphin, Thebaïn. Von da ab wurden die Entdeckungen neuer Pflanzenbasen immer häufiger, so dass deren jetzt mehrere hundert bekannt sind.

Alle diese Körper nannte man Alkaloïde, unter welchem Namen man demnach alle organischen Substanzen verstand, die pflanzlichen Ursprungs waren und zweifellos basischen Charakter besassen. Doch diese Begriffsbestimmung hat seither vielfach gewechselt; als durch WURTZ und HOFMANN stickstoffhältige organische Basen künstlich bereitet worden waren, rechnete man dieselben ebenfalls zur Gruppe der Alkaloïde; später wurden sie aber wieder aus derselben ausgeschieden und dasselbe geschah auch mit gewissen Basen, die sogar theilweise pflanzlichen Ursprunges sind (Coffein, Theobromin, Cholin etc.), während wieder die Ptomaïne dazu gezählt wurden.

Wie bei jeder empyrischen Eintheilung, der ein rationeller Eintheilungsgrund fehlt, zeigte sich auch hier ein stetes Schwanken, eine grosse Unsicherheit. Ja Manche haben den Namen Alkaloïd geradezu jenen Pflanzenbasen vorbehalten wollen, die sich durch eine besonders complicirte Zusammensetzung auszeichneten. Bis vor wenigen Jahren, so lange eben die chemische Constitution der Alkaloïde, mit sehr vereinzelten Ausnahmen, völlig unbekannt war, verhielt es sich mit ihnen ganz so, wie mit anderen natürlichen Gruppen der organischen Chemie (Bitterstoffe, Terpene, Gerbsäuren etc.), bei welchen die Provenienz und gewisse gemeinsame, aber rein äusserliche Merkmale allein maassgebend waren für die Classification. Nun fängt es aber auch in diesem Gebiete an klarer zu werden; die wahre Structur vieler hierher gehörender Verbindungen wird erkannt und sie werden in das chemische System dort eingereiht, wohin sie vermöge ihrer Constitution gehören.

Für sehr viele Pflanzenbasen ist festgestellt worden, dass sie mehr oder weniger complicirte Derivate eines und desselben Körpers sind, einer verhältnismässig einfach zusammengesetzten Base, des Pyridins C_5H_5N, welches zu den zahlreichen Abkömmlingen, welche wir von ihm kennen in derselben Beziehung steht, wie das Benzol zu den, als aromatischen bezeichneten Verbindungen. Ein Vorschlag von KÖNIGS geht nun dahin, Alkaloïde alle organischen Basen zu nennen, welche Derivate des Pyridins sind, gleichviel ob dieselben vegetabilischen oder animalischen Ursprungs

sind, oder ob sie künstlich dargestellt worden sind. Wenn man sich, wie dies jetzt vielfach, wenn auch nicht allgemein, geschieht, dieser Auffassung anschliesst, so sind das Pyridin, Chinolin, Isochinolin und dessen Homologe auch zu den Alkaloïden zu zählen; von den Pflanzenbasen gehören hingegen manche nicht dazu, z. B. Caffeïn, Theobromin, welche Harnsäurederivate sind, ferner Cholin, Betaïn, Muscarin, Colchicin, Sinapin etc., welche auch keine Beziehung zum Pyridin haben. Von den sogenannten Leichenalkaloïden oder Ptomaïnen, die nun schon in so grosser Zahl als Producte bacterieller Fäulniss entdeckt worden sind, können, so weit deren Constitution ermittelt ist, nur sehr wenige in diesem Sinne den Alkaloïden zugezählt werden. Dasselbe gilt von den sogenannten Leucomaïnen und Toxinen.

Im Nachstehenden sollen die natürlichen Alkaloïde oder Pflanzenbasen im Allgemeinen besprochen werden, ohne obige chemische Eintheilung strenge festzuhalten, was schon deshalb noch nicht consequent durchgeführt werden könnte, weil die Zahl der Pflanzenbasen, deren Constitution noch unbekannt ist, noch viel zu gross ist.

Die weitaus überwiegende Zahl von Pflanzenbasen findet sich in den Dicotylen; doch wurde bisher in den Labiaten keine und vor Kurzem zum erstenmal in einer Composite eine solche (Hyoscyamin in Lactuca virosa und sativa) entdeckt. Nur wenige Alkaloïde kommen in den Monocotylen vor (Colchicin, Jervin, Veratrin, Arecaalkaloïde etc.). In den Cryptogamen wurden, wenn man absieht von den Ptomaïnen, die in gewissem Sinne hierher gezählt werden können, Basen nur in geringer Zahl constatirt (Cholin, Muscarin, Ergotin, Lycopodin etc.).

Am complicirtesten in ihrer Zusammensetzung sind die Alkaloïde der Dicotylen, welche sich vom Pyridin (Chinolin, Isochinolin) ableiten und von welchen viele mehr als ein Atom Stickstoff im Molekül enthalten, während nach unseren jetzigen Kenntnissen die Basen der Monocotylen relativ einfach zusammengesetzt sind, nur ein Stickstoffatom enthalten und entweder aromatische oder ziemlich einfache Substanzen der Pyridinreihe sind. Die den Cryptogamen entstammenden Basen gehören, soweit ihre Constitution aufgeklärt ist, der Fettreihe an.

Dasselbe Alkaloïd kömmt in der Regel nur in einer Pflanzenfamilie vor, wird aber in dieser oft in mehreren Arten aufgefunden. Ausnahmen von dieser Regel sind bekannt (Caffeïn in Rubiaceen, Camelliaceen, Aquifolien und Sapindaceen), (Berberin in Bericeen, Cassieen, Menispermeen, Rutaceen, Papaveraceen, Anonaceen und Ranunculaceen und zwar in über 20 Arten aus diesen Familien) (Buxin in Euphorbiaceen, Laurineen und Menispermeen) (Hyoscyamin in Solanaceen und Compositen). In gewissen Pflanzenfamilien enthält jede Art ein besonderes, manchmal mehrere Alkaloïde.

Manche Pflanzen haben mehrere, einige sehr zahlreiche Basen aufzuweisen, z. B. einige Solanaceen, welche meistens sechs, u. zw. Atropin, Hyoscyamin, Hyoscin, Belladonnin, Atropamin und Daturin; Erythroxylon coca, die auch mindestens sechs, u. zw. Cocaïn, Benzoylecgonin, Cinnamylcocaïn, α und β-Truxillin, Hygrin, die Jaborandiblätter, welche vier Basen (Pilocarpin, Jaborin, Pilocarpidin, Jaborandin), der Papaver somniferum, welcher sogar zwanzig enthalten und die Cinchona- und Remijiaarten, in welchen etwa dreissig verschiedene Alkaloïde nachgewiesen worden sind; in solchen Fällen sind die nebeneinander vorkommenden Basen in der Regel chemisch nahe verwandt oder sie sind isomer. Die Beziehung zwischen diesen sich nahestehenden Substanzen ist manchmal festgestellt und bei einzelnen ist es auch gelungen sie künstlich in einander zu verwandeln, z. B. die beiden in Peganum harmala vorkommenden Basen, Harmalin $C_{13}H_{14}N_2O$ und Harmin $C_{13}H_{12}N_2O$. Ersteres unterscheidet sich vom Letzteren durch den Mehrgehalt zweier Wasserstoffatome. Durch oxydirende Mittel lassen sich diese zwei Atome entfernen, und so kann Harmalin in Harmin übergeführt werden. Durch entsprechende Behandlung kann Hyoscyamin in Atropin, Morphin in Codeïn, Narcotin in Hydrocotarnin, die Nebenalkaloïde des Cocaïns in dieses selbst umgewandelt werden.

Die Alkaloïde finden sich in allen Pflanzentheilen, vorzugsweise in den Früchten, Samen und Blättern; in den holzigen Gewächsen auch in der Rinde; sie sind in verschiedenen Theilen einzelner Organe nach verschiedenen Mengen vertheilt (z. B. der äussere Theil der Chinarinden enthält mehr Basen, als der innere). Die einzelnen Gattungen derselben Familie, welche dasselbe Alkaloïd produciren, enthalten dasselbe in, innerhalb weiter Grenzen, schwankender Menge. Die Vertheilung mehrerer in derselben Pflanze vor-

kommender Basen auf die einzelnen Organe, ist der Menge nach oft verschieden, so dass das eine beispielsweise in den Blättern, das andere in den Wurzeln vorherrschend sein kann. Es ist daher in der Praxis bei Anwendung von Extracten häufig durchaus nicht gleichgiltig, ob man ein Extract der Wurzel, der Blätter oder Blüten, für bestimmte Heilzwecke, gebraucht.

Auch Alter und Entwicklung der Pflanze ist von Einfluss auf deren Alkaloïdgehalt. Junger Mohn führt z. B. kein Morphin. Wild wachsende Pflanzen sind manchmal reicher, manchmal ärmer als cultivirte. Durch gute Culturmethoden ist es beispielsweise gelungen, in den Chinarinden den Gehalt an Basen bis auf 16—17 Procent zu steigern.

Die Alkaloïde sind im Innern der Zellen, im wässrigen Zellsafte, gelöst und zwar in der Regel in Form von Salzen; die am häufigsten an dieser Salzbildung betheiligten Säuren sind Aepfelsäure und Gerbsäuren, auch Citronensäure, doch enthalten manche Pflanzen ihnen eigenthümliche Säuren. Die Opiumbasen sind grösstentheils an Mekonsäure, $C_7H_4O_7$, theilweise an Milchsäure (früher als Thebomilchsäure bezeichnet), die Chinaalkaloïde an Chinasäure, $C_7H_{12}O_6$, gebunden; ausserdem sind noch zu erwähnen Fumar-, $C_4H_4O_4$, Chelidon- $C_7H_4O_6$ und Aconitsäure, $C_6H_6O_6$, welche die Alkaloïde der Fumaria-, Chelidonium- und Aconitumarten theilweise sättigen; ferner sei der Veratrumsäure $C_9H_6O_4$ und der isomeren Methylcroton- und Angelikasäure in den Sabadillsamen, der Rhodanwasserstoffsäure CNSH, die im Senf mit Sinapin verbunden ist und auch des Vorkommens von Mineralsäuren, beispielsweise der Schwefelsäure im Mohn, gedacht.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass im Allgemeinen die Alkaloïde in den Pflanzen aus den Eiweisskörpern entstehen (für die Ptomaïne ist dies sichergestellt), doch ist über die Processe in Folge welcher diese Umwandlung stattfindet, nichts bekannt und gehört Alles hierüber Vorgebrachte in das Bereich der Hypothese.

Von den natürlichen Alkaloïden besteht die weitaus kleinere Zahl aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, die überwiegende Mehrzahl enthält auch Sauerstoff. Von den ersteren sind flüssig Coniin, Methylconiin, Nicotin, Sparteïn und Lupinidin, einige wenige fest, wie Curarin und Conessin. Die sauerstoffhältigen Pflanzenbasen sind mit wenigen Ausnahmen (Pelletierin, Methylpelletierin, Pseudopelletierin, Arecolin) fest.

Die flüssigen, sauerstofffreien Alkaloïde sind farblos, aber, unter dem Einfluss des Luftsauerstoffes, zu Braunfärbung und Verharzung neigend; sie sind leicht unzersetzt flüchtig, die sauerstoffhältigen sind bis auf Berberin (welches gelb gefärbt ist) farblos, der Mehrzahl nach krystallinisch, nur wenige sind amorph (Colchicin, Veratrin, Buxin, Aconin etc.). Sie sind in der Regel nicht unzersetzt flüchtig, einige sublimirbar (Atropin, Hyoscyamin und Cinchonin etc.), nur wenige destillirbar (Conydrin, Pelletierin, Methylpelletierin, Pseudopelletierin, Arecolin). Die flüssigen Pflanzenbasen haben einen eigenthümlichen Geruch und brennenden Geschmack, die festen sind meist geruchlos und schmecken mehr oder weniger stark bitter. In Wasser sind die Pflanzenbasen in der Regel schwer oder nicht löslich, relativ leicht lösen sich darin nur Nicotin, Atropin, Coniin und leicht die den Cryptogamen entstammenden (Cholin, Muscarin). Gute Lösungsmittel sind Alkohol, Aether, Amylalkohol, Chloroform, Benzol, Petroleumäther, Glycerin, fette Oele, doch ist das Lösungsvermögen dieser Flüssigkeiten für die einzelnen Basen ein sehr verschiedenes, so dass auf Grund dessen häufig die Trennung neben einander vorkommender Alkaloïde durchgeführt werden kann. Für das Aufnahmsvermögen eines Lösungsmittels ist übrigens auch der Zustand des zu lösenden

Alkaloïdes von grösstem Einflusse. PRESCOTT hat beispielsweise für das Morphin festgestellt, dass es im krystallinischen Zustande viel leichter von gewissen Lösungsmitteln aufgenommen wird, als im amorphen, in diesem leichter, als im Entstehungszustande.

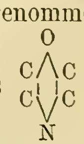
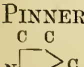
Die Mehrzahl der natürlichen Alkaloïde drehen in Lösung die Ebene des polarisirten Lichtes, in der Regel sind sie linksdrehend, nur wenige sind rechtsdrehend (Cinchonin, Chinidin, Pilocarpin, Quebrachin, Coniin). Sehr häufig ist der Sinn der Drehung für die Salze ein anderer als für das freie Alkaloïd und auch die Natur des Lösungsmittels ist von Einfluss auf die Grösse der Drehung.

Von optisch inactiven Alkaloïden seien aufgeführt: Piperin, Atropin, Berberin, Papaverin, Laudanin, Narceïn, Cryptopin, Hydrocotarnin, Sanguinarin.

Synthetisch dargestellte Alkaloïde (Coniin) erscheinen zunächst optisch inactiv; in jenen Fällen, in welchen das Drehungsvermögen durch Compensation von entgegengesetzt optisch wirksamen Modificationen aufgehoben ist, kann eine Spaltung in die activen Formen durch die Anwendung der von PASTEUR entdeckten Methoden (z. B. Pilzcultur) erreicht werden.

Die Alkaloïde enthalten in der Regel ein oder zwei, selten mehr Stickstoffatome im Moleküle (Physostigmin $C_{15}H_{21}N_3O_2$, Diconchinin $C_{40}H_{40}N_4O_3$, Ergotinin $C_{35}H_{40}N_4O_6$, Aribin $C_{23}H_{20}N_4$, Jaborin $C_{22}H_{32}N_4O_4$). Aus der Anzahl der im Moleküle eines Alkaloïdes enthaltenen Stickstoffatome, lässt sich nicht unmittelbar ein Schluss ziehen auf die Zahl der Moleküle einbasischer Säuren, welche die Base, unter Salzbildung, zu binden vermag; es sind manche Alkaloïde mit zwei Stickstoffatomen, einsäurige Basen, z. B. Strychnin und Brucin, Ergotinin ist auch einsäurig, Aribin zweisäurig.

Der Stickstoff hat in den verschiedenen Pflanzenbasen verschiedene Function: er tritt entweder als drei- oder als fünfwerthiges Atom auf. Letzteres ist der seltenere Fall; er ist vertreten in jenen Alkaloïden, denen eine betaïnartige Structur zugeschrieben werden muss (Trigonellin, Pilocarpin) und in den strenge nicht mehr zu den Alkaloïden zu zählenden, aber in Pflanzen vorkommenden Basen (Betaïn, Cholin, Muscarin, Sinapin).

Der dreiwerthige Stickstoff der Pflanzenbasen ist entweder secundärer oder tertiärer Natur, d. h. er ist entweder mit zwei oder drei Affinitäten mit Kohlenstoffatomen in directer Bindung. Am häufigsten ist letzteres der Fall. Natürliche Alkaloïde mit primärem Stickstoff, also solchem, der nur mit einer Affinitätseinheit mit Kohlenstoff direct verknüpft ist, sind nicht bekannt. Ob ein Alkaloïd dem secundären oder tertiären Typus ($=N-H$ oder $\equiv N$) zuzuzählen ist, kann nach denselben Methoden ermittelt werden, die zu diesem Zwecke allgemein bei organischen Basen im Gebrauche sind. Die Stickstoffatome jener Alkaloïde, welche tertiäre Basen sind, gehören Pyridin-, Chinolin- oder Isochinolin-Kernen oder auch den hydrirten Kernen, in denen der Wasserstoff der Gruppen $=N-H$ durch $-CH_3$ ersetzt ist, die natürlichen Basen mit secundärem Stickstoff sind in der Regel hydrirte Derivate dieser Basen. Nur im Morphin wird eine besondere Bindungsform des stickstoffhältigen Kernes, von dem es abzuleiten ist, angenommen, indem es nach KNORR als Derivat eines Oxazins, des Morpholins  anzusehen wäre, und im Nicotin erscheint nach den neuesten Untersuchungen PINNERS ein Stickstoff einem Pyridin-, das zweite einem Pyrrolidin-Kerne  anzugehören.

Kohlenstoff und Wasserstoff kommen in den Alkaloïden in allen Verkettungsformen vor, die überhaupt in organischen Verbindungen beobachtet werden, also sowohl in jener Anordnung, die man „offene Ketten" zu nennen pflegt, als auch in „cyclischer Bindung" und da sind wieder sowol iso- als heterocyclische Ringsysteme vertreten.

In den Molekülen nicht weniger natürlicher Pflanzenbasen sind alle diese verschiedenen Bindungsarten des Kohlenstoffes gleichzeitig vorhanden.

Der Sauerstoff kömmt häufig als Hydroxylgruppe (— OH) vor; diese gibt oft den Anlass zur Wasserabspaltung unter dem Einflusse wasserentziehender Reagentien, wodurch neue Basen entstehen, die man in manchen Fällen als Apo-basen bezeichnet hat, so erhält man aus Morphin — Apomorphin, aus Aconitin — Apoaconitin, aus Atropin — Apoatropin. Diese Bezeichnungsweise ist aber nicht consequent durchgeführt worden, insoferne auch, durch andere Reactionen aus Alkaloïden gebildete Verbindungen, Apobasen benannt worden sind, z. B. Apochinin, das aus Chinin nicht durch Wasserabspaltung, sondern durch Verwandlung einer Methoxylgruppe ($— OCH_3$) in eine Hydroxylgruppe erhalten wird.

Die Methoxylgruppe ist in sehr vielen Alkaloïden constatirt worden und auch die Oxymethylengruppe ist wiederholt beobachtet worden, es bedingt dies eine ätherartige Structur der betreffenden Basen. Manche Pflanzenbasen sind Ester; sie enthalten demnach Sauerstoff in der, der Carboxylgruppe $\left(— C\begin{matrix}=O\\—O\end{matrix} — H\right)$ eigenthümlichen Bindungsweise, der Wasserstoff dieser Gruppe ist in ihnen durch Radicale ersetzt. Diese Alkaloïde lassen sich, wie alle Ester, durch Einwirkung von Alkalien oder verdünnten Säuren leicht spalten (verseifen); die hiebei entstehenden Spaltungsproducte sind einerseits eine aromatische Säure, andererseits eine hydroxylirte Base. Als wichtigste Vertreter solcher Alkaloïde seien genannt Atropin, Hyoscyamin, Cocaïn und dessen Begleiter, Veratrin.

Die hierhergehörigen Alkaloïde lassen sich durch Esterificirung aus ihren Spaltungsproducten wieder aufbauen. Solche partielle Synthesen sind bereits in grösserer Anzahl durchgeführt worden (Atropin, Cocaïn, Piperin).

Auch als Bestandtheil einer Lactongruppe $\left(\begin{matrix}—C=O\\\equiv C>O\end{matrix}\right)$ im Narcotin und Hydrastin oder der Betaïngruppe $\left(\begin{matrix}—C=O\\\equiv N>O\end{matrix}\right)$ im Trigonellin und Pilocarpin kömmt Sauerstoff vor. Es sei an dieser Stelle schliesslich auch an die Bindungsweise des Sauerstoffs in dem bereits erwähnten Morpholin erinnert.

Viele natürliche Alkaloïde krystallisiren mit Krystallwasser, welches sie bei Temperaturen von 100—130° abgeben.

Die Salzbildung findet, wie beim Ammoniak, von dem sich ja alle organischen Basen ableiten lassen, durch directe Addition der Säure statt. Die Mehrzahl der Alkaloïde geben mit den meisten Säuren gut krystallisirende Salze, doch gibt es auch amorphe Salze von Alkaloïden. Die Neigung zur Bildung von Doppelsalzen zeigt sich in besonderem Maasse. Manche derselben sind charakteristisch für gewisse Alkaloïde und können zu deren Abscheidung, Reinigung und auch zur Erkennung dienen. Die wichtigsten sind, die dem Ammoniumplatinchlorid $(NH_4)_2\ PtCl_6$ und dem Ammoniumgoldchlorid ($NH_4\ Au\ Cl_4$) analog zusammengesetzten Doppelverbindungen, auch diejenigen der Quecksilber-, Wismuth-, Cadmium- und Zinksalze leisten oft gute Dienste.

Insbesondere die beiden erstgenannten aber sind von besonderem Werthe, weil sie in der Regel ziemlich schwer löslich und eine analoge Zusammen-

setzung haben, so dass aus der quantitativen Bestimmung des Platin-, beziehungsweise Goldgehaltes, ein Schluss auf das Molekulargewicht des Alkaloïdes gestattet ist.

Charakteristisch für viele Alkaloïde ist die Eigenschaft, bei gewöhnlicher Temperatur Additionsproducte mit Brom und Jod zu bilden (Herapathit). Substitutionsproducte sind in manchen Fällen bei Einwirkung von Chlor und Brom erhalten worden, sehr häufig führt aber die Behandlung mit Halogenen, oft wohl wegen zu energischer Einwirkung, zu Verharzung und weitgehender Zersetzung.

Wasser wirkt bei hohen Temperaturen zersetzend auf gewisse Alkaloïde, Narcotin z. B. wird bei 100° durch Wasser unter Wasseraufnahme gespalten in Meconin und Cotarnin:

$$\underbrace{C_{22}H_{23}NO_7}_{\text{Narcotin}} + H_2O = \underbrace{C_{10}H_{10}O_4}_{\text{Meconin}} + \underbrace{C_{12}H_{15}NO_4}_{\text{Cotarnin.}}$$

Oft wenn Spaltung unter Wasseraufnahme stattfindet, so ist dies eine Verseifung, wie sie auch, und zwar noch leichter, durch wässerige Alkalien oder verdünnte Säuren herbeigeführt wird (Cocaïn, Atropin, Veratrin).

Alkalien wirken in sehr verschiedener Weise ein; der Verlauf der Reaction ist häufig ein sehr complicirter; er ist abhängig davon, ob das Alkali in geschmolzenem oder gelöstem Zustand angewendet wird, in letzterem Falle auch von der Concentration der Lösung und der Natur des Lösungsmittels (Wasser, Alkohol), von Temperatur und Druck, insbesondere von der Natur der zu zersetzenden Base. Es entstehen die verschiedenartigsten Zersetzungsproducte; oft werden Basen der Pyridin-, Chinolin- oder Isochinolinreihe, nicht selten aliphathische Basen gebildet.

Reducirende Reagentien (Natriumamalgam, Zinn und Salzsäure, Zink und Schwefelsäure, Jodwasserstoffsäure, Natrium mit Aethyl oder Amylalkohol) verwandeln jene Alkaloïde, welche ungesättigte Verbindungen sind in Hydroproducte indem 2, 4 oder 6 Atome Wasserstoff fixirt werden, z. B. liefert hiebei Cinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$ — Dihydrocinchonin, Sparteïn $C_{15}H_{26}N_2$ — Dihydrosparteïn, Papaverin $C_{20}H_{21}NO_4$ — Tetrahydropapaverin, Nicotin $C_{10}H_{14}N_2$ — Hexahydronicotin.

Die Anwendung von Jodwasserstoff gestattet überdies den Nachweis und die Bestimmung der Zahl von Methoxylgruppen ($-O-CH_3$) in dem Moleküle eines Alkaloïdes; durch nachstehende, als Beispiel aufgeführte, Umsetzungsgleichung wird der Process leicht verständlich:

$$\underbrace{C_{20}H_{21}NO_4}_{\text{Papaverin.}} + 4\,JH = \underbrace{C_{16}H_{13}NO_4}_{\text{Papaverolin.}} + 4\,CH_3J.$$

Salzsäure wirkt in analoger Art, doch weniger energisch, so dass es manchmal möglich ist in Substanzen, die mehr als Eine Methoxylgruppe enthalten, eine partielle Abspaltung von Methyl zu bewirken; so konnten beispielsweise aus dem Narcotin $C_{22}H_{23}NO_7$ mit drei Methoxylgruppen, nachstehend aufgeführte Verbindungen erhalten werden:

Narcotin $C_{19}H_{14}NO_4(OCH_3)_3$
Dimethylnornarcotin $C_{19}H_{14}NO_4(OCH_3)_2(OH)$
Methylnornarcotin $C_{19}H_{14}NO_4(OCH_3)(OH)_2$
Nornarcotin $C_{19}H_{14}NO_4(OH)_4$.

Gegen Alkylhalogene verhalten sich die Alkaloïde verschieden, je nachdem dieselben secundäre oder tertiäre Basen sind. Letztere verbinden sich mit Alkylhalogenen direct, unter Bildung von Ammoniumverbindungen, die durch feuchtes Silberoxyd zersetzt werden und quaternäre Ammoniumhydroxyde liefern, z. B.

$$\underbrace{C_{17}H_{19}NO_3}_{\text{Morphin.}} + JCH_3 = \underbrace{C_{17}H_{19}NO_3CH_3J}_{\text{Morphinmethyljodid}}$$

$$2\ \underbrace{C_{17}H_{19}NO_3CH_3J}_{\text{Morphinmetyljodid}} + Ag_2O + H_2O = 2\ \underbrace{C_{17}H_{19}NO_3.CH_3OH}_{\text{Morphinmethylhydroxyd}} + 2\ AgJ.$$

Erstere geben, bei gleicher Behandlung, zunächst ein *Substitutionsproduct*, indem der an Stickstoff gebundene Wasserstoff durch Alkyl ersetzt wird, ($>N-H$) wird demnach zu ($>N-$Alkyl); aus der *secundären* Base ist eine *tertiäre* geworden, die nun noch *Halogenalkyl* additionell aufnehmen kann.

Enthält das Alkaloïd *Hydroxyle*, so können diese durch Alkylhalogene, bei Gegenwart von Alkalien, ätherificirt werden; aus (—O—H) wird (—OAlkyl); durch einen solchen Vorgang hat Grimaux *Morphin* in *Codeïn* umwandeln können:

$$\underbrace{C_{17}H_{17}NO(OH)_2}_{\text{Morphin.}} + CH_3J + KOH = KJ + H_2O + \underbrace{C_{17}H_{17}NO(OCH_3)OH.}_{\text{Codeïn.}}$$

Für die Erforschung der Structur von Alkaloïden ist der Verlauf der besprochenen Reactionen, und noch mancher anderer, von grossem Nutzen; die werthvollsten Aufschlüsse hat man aber doch durch die Oxydation erhalten. Als Oxydationsmittel haben sich am besten *Kaliumpermanganat*, *Chromsäure* und *Salpetersäure* bewährt. Der Gang des Processes ist bei den verschiedenen Basen und auch bei ein und derselben, je nach den Bedingungen der Reaction, ein ausserordentlich vielfältiger und würde es viel zu weit führen, hier auf Einzelheiten einzugehen. Es genüge, ganz im Allgemeinen, die Aufgaben die dem Forscher bei solchen Untersuchungen gestellt sind, zu kennzeichnen:

Es ist nothwendig in ganz systematischer Weise die Umsetzungen des Untersuchungsobjectes unter dem Einflusse der verschiedensten Reagentien zu studiren, Spaltungen des Moleküles zu veranlassen, die Spaltungsproducte in reinem Zustande zu isoliren. Diese sind häufig schon bekannte Verbindungen, oft aber solche, deren Constitution noch unbekannt ist, bei welchen sich also dieselbe Aufgabe nochmals ergibt. Aus einer grossen Zahl in diesem Sinne erschöpfend und erfolgreich durchgeführter Beobachtungen, kann es selbst bei sehr complicirt zusammengesetzten Verbindungen gelingen, einen ganz sicheren Schluss auf deren *Structur* zu ziehen, d. h. die Art des Zusammenhanges *jedes einzelnen Atomes im Moleküle mit den übrigen*, festzustellen.

Diese Aufgabe ist bei jenen Pflanzenstoffen, welche Derivate des Pyridins (Chinolins oder Isochinolins) sind, wesentlich erleichtert, seitdem durch die Forschungen zahlreicher Chemiker die *künstlichen* Pyridinderivate gründlicher bekannt geworden sind. Unzählige Derivate wurden dargestellt, deren Constitution und Isomerieverhältnisse wurden aufgeklärt. Man konnte sie in homologe Reihen eintheilen, und es bildete sich auf diese Weise eine sehr grosse Gruppe von stickstoffhältigen Verbindungen, die alle vom *Pyridin* abzuleiten sind. Die Reihe der *Pyridin*verbindungen kann den beiden anderen grossen Verbindungsgruppen, jener der *Fett-* und jener der *aromatischen* Reihe, ebenbürtig an die Seite gestellt werden.

Viele dieser der Pyridinreihe angehörenden Verbindungen sind durch Oxydation von natürlichen Pflanzenbasen zuerst erhalten und erst nachträglich als Pyridinderivate erkannt worden; dies gestattete den Schluss, dass auch das betreffende Alkaloïd ein solches sei. Bei späteren Untersuchungen gelangte man immer häufiger zu bereits bekannten Substanzen. Sehr viele natürliche Pflanzenbasen sind, wie bereits hervorgehoben, *Pyridin-*, *Chinolin-* oder *Isochinolin*derivate, und konnte dies bei manchen festgestellt werden, ohne dass es deshalb gelungen wäre ihre Constitution voll-

ständig aufzuklären. In vollkommen erschöpfender und endgiltiger Weise ist dies bisher nur bei nachstehenden geglückt: Coniin, Piperin, Trigonellin, Atropin, Cocaïn, Pilocarpin, Papaverin, Narcotin, Hydrastin. Bei den wichtigeren Chinaalkaloïden ist die Constitution nur in Bezug auf einen Theil ihres Moleküles bekannt. (Näheres siehe die betreffenden Artikel.)

Die Darstellung der Alkaloïde aus den Pflanzen geschieht nach verschiedenen Methoden, für deren Wahl in jedem Falle, in erster Linie, das physikalische und chemische Verhalten der zu gewinnenden Base maassgebend ist. Im Allgemeinen werden die flüchtigen Alkaloïde mit Wasserdampf abdestillirt, nachdem sie durch Zusatz von basischen Stoffen (Natronlauge, Kalkmilch) zu den zerkleinerten Pflanzentheilen aus ihren Verbindungen mit Säuren abgeschieden worden sind. Die nicht oder schwer flüchtigen Basen, werden aus den Vegetabilien durch Lösungsmittel (angesäuerter Alkohol, verdünnte Säuren) extrahirt, aus den sauren Auszügen durch basische Stoffe (Kalk, Aetzkalien, Alkalicarbonate, Magnesia) ausgefällt, und die Niederschläge durch Krystallisation aus Alkohol, Aether, Chloroform, Petroleumäther etc. gereinigt. Jene Basen jedoch, welche in Wasser mehr oder weniger leicht löslich sind, so dass sie durch Alkalien nicht ausgefällt werden können, werden entweder in eine schwer lösliche Doppelverbindung übergeführt oder der alkalisch gemachten wässrigen Lösung, durch Ausschütteln mit einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel (Aether, Benzol, Chloroform, Petroleumäther) entzogen, welches die freie Base beim Verdampfen hinterlässt.

Die auf solche Weise erhaltenen Rohproducte werden dann gereinigt. beziehungsweise, wenn mehrere Alkaloïde nebeneinander vorkommen, diese durch die verschiedenartigsten Trennungsmethoden von einander geschieden.

Der Nachweis von Alkaloïden, kann durch eine sehr grosse Zahl von Reactionen geführt werden. Man unterscheidet Fällungs- und Färbungsreactionen. Erstere ermöglichen, in der Regel, nur die Constatirung der Anwesenheit eines Alkaloïdes überhaupt, im besten Falle, lassen sich hierdurch Schlüsse auf das Vorhandensein eines Alkaloïdes aus einer bestimmten Gruppe oder auf die Abwesenheit eines solchen aus anderen Gruppen von Basen ziehen. Zu diesem Zwecke sind nachstehende Reagentien, neben anderen, vorzugsweise im Gebrauche; die durch dieselben erzeugten Niederschläge, sind in vielen Fällen sehr schwer löslich, die Reactionen daher sehr empfindlich und gestatten die Gegenwart von Alkaloïden, selbst in extrem verdünnten Lösungen noch, mit Sicherheit, zu constatiren: Platinchlorid und Goldchlorid in salzsaurer Lösung, Quecksilberchlorid, Phosphormolybdänsäure oder deren Natriumsalz, Phosphorwolframsäure (Scheibler's Reagens), Jodjodkalium (Bouchardat's Reagens), Jodjodwasserstoffsäure (Selmi's Reagens), Kaliumquecksilberjodid (Valser's Reagens), Jodjodcadmium (Marme's Reagens), Kaliumwismuthjodid, Gerbsäure, Pikrinsäure.

Die Färbungsreactionen gestatten eine viel weitergehende Unterscheidung; die wichtigsten Reagentien sind: reine concentrirte Schwefelsäure, reine concentrirte Salpetersäure, Erdmann's Reagens: 20 *g* concentrirter Schwefelsäure mit 10 Tropfen eines Gemisches von 6 Tropfen Salpetersäure (spec. Gew. = 1·25 mit 100 Ct^3 Wasser, Froehde's Reagens: Lösung von 0·01 *g* molybdänsaurem Ammonium im Ct^3 concentrirter Schwefelsäure. (Näheres über diese und ähnliche Reactionen, sowie über Specialreactionen der einzelnen Alkaloïde siehe Artikel Gerichtliche Chemie.)

G. GOLDSCHMIEDT.

Aconitum-Alkaloïde.

Die verschiedenen Aconitumarten enthalten eigenthümliche, äusserst giftige Alkaloïde an eine organische Säure ($C_6H_6O_6$) gebunden, die man für diese Pflanzengattung charakteristisch hielt und deshalb Aconitsäure nannte, später aber in noch vielen anderen Pflanzen fand.

Am besten sowohl chemisch wie pharmakologisch geprüft sind die Alkaloïde von Aconitum Napellus. Aber auch die hierüber aufgefundenen Resultate sind noch unvollständig und widersprechen sich vielfach und dies hauptsächlich deshalb, weil man als wirksames Princip der Droge ein unreines Alkaloïd, Aconitin genannt, abschied, das nach der Art der Darstellung ein variables Gemisch von Basen war.

Wegen der sehr verschiedenen Wirksamkeit dieses als Aconitin in den Handel gebrachten Alkaloïdes unterschied man zwischen deutschem, einem amorphen aus Aconitum Napellus dargestelltem Alkaloid, englischem Aconitin (Morson'sches Aconitin), das krystallinisch war und aus der cultivirten Pflanze gewonnen wurde, und dem Aconitin von Duquesnel, einem krystallisirten und sehr wirksamen Präparate. Spätere Untersuchungen ergaben, dass das amorphe Aconitin des Handels neben wechselnden Mengen reinen Aconitins unwirksame, amorphe Spaltungsproducte dieses Alkaloïdes enthält. Derartige Gemische wurden von verschiedenen Forschern für einheitliche Alkaloïde gehalten und speciell benannt. So findet man in der chemischen Literatur neben Aconitin, ein Japaconitin, Isaconitin, Apoaconitin, Napellin.

Thatsächlich ist nach dem heutigen Stande der Forschung unter den genannten Basen nur das Aconitin ein eigenartiges Alkaloïd. Ein klarer Einblick in diese Verhältnisse war erst möglich, nachdem man das Aconitin krystallisirt zu isoliren lernte.

Aconitin, $C_{34}H_{47}NO_{11}$ (nach M. Freund und P. Beck).

Die übliche Methode zur Herstellung des krystallisirten Aconitins ist folgende: 1 Thl. der zerkleinerten Aconitknollen wird mit 2½ Thln. Alkohol und 0·05 Thln. Weinsteinsäure ausgekocht, das alkoholische Extract bei möglichst niederer Temperatur verdunstet und durch Stehenlassen an der Luft die vollständige Verflüchtigung des Weingeistes bewirkt. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, die Lösung schüttelt man zur Entfernung fremder Stoffe mit Ligroin und fällt das Aconitin mit Kaliumcarbonat. Zur Reinigung bindet man das Alkaloïd an Bromwasserstoff, zerlegt das auskrystallisirende Bromid mit Soda und krystallisirt das freie Aconitin aus Aether um.

Krystallisirtes Aconitin bildet farblose rhombische oder hexagonale Tafeln vom Schmelzpunkte 194—197° C., die in Wasser fast unlöslich sind. Es ist äusserst giftig, bewirkt kurz andauernde Pupillenerweiterung und auf der Zunge ein charakteristisches Jucken und Prickeln, schmeckt aber, wenn es rein ist, nicht bitter. In Alkohol, Aether, Benzol, besonders in Chloroform ist es löslich, in Ligroin aber unlöslich. Es reagirt schwach basisch und bildet besonders mit Bromwasserstoff und Salpetersäure gut krystallisirende Salze. Die alkoholische Lösung der freien Base dreht die Polarisationsebene nach rechts, während das Bromid nach links dreht.

Zur Erkennung des Aconitins fehlen charakteristische chemische Reactionen. Concentrirte Schwefelsäure, sowie concentrirte Salpetersäure lösen das Alkaloïd farblos, mit Phosphorsäure auf dem Wasserbade eingedampft, färbt es sich nicht oder höchstens röthlich. Nur der Schmelzpunkt, die Elementaranalyse und die krystallographische Bestimmung (vide Ber. d. D. chem. Gesellschaft, Jahrg. XXVII. pag. 722), sowie die physiologische Wirkung können zur Identificirung dieses Alkaloïdes dienen. Phosphormolybdänsäure, Gerbsäure, Jod-Jodkalium, Kalium-Wismuthjodid erzeugen selbst in stark verdünnten Aconitinlösungen Fällungen, mit Kalium-Quecksilberjodid entsteht sogar noch bei einem Aconitingehalt von nur 0·00005% ein deutlicher Niederschlag. Mit Gold- und Platinchlorid entstehen Fällungen, die in Alkohol löslich sind.

Zur Bestimmung des Aconitingehaltes von Aconitumblättern oder Knollen extrahirt man dieselben mit 60-procentigem Alkohol und Schwefelsäure, fällt die gelösten Farbstoffe vollständig mit 10-procentiger Bleizuckerlösung, behandelt Filtrat und Waschwasser zur Fällung des Bleies mit Schwefelwasserstoff und fällt aus dem Filtrat nach dem Vertreiben des Schwefelwasserstoffes das Alkaloïd mit einer Lösung von 1·35 *g* Quecksilberchlorid und 5 *g* Jodkalium in 100 cm^3 Wasser vollständig aus. Den Niederschlag filtrirt, wäscht und trocknet man bei 40° C. vollständig aus. 0·1 *g* des getrockneten Niederschlages enthält 0·03 *g* Aconitin (L. Cavedoni).

Zur Alkaloïdbestimmung im Aconit-Extract werden 5—10 *g* Extract in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit 95-procentigem Weingeist auf ein bestimmtes Volumen etwa 200 cm^3 gebracht. Nach 3-4-stündigem Stehenlassan filtrirt man einen aliquoten Theil z. B. 100 cm^3 in eine Porzellanschale ab, setzt 25 cm^3 Wasser zu und verjagt den Alkohol auf dem Wasserbade. Die rückständige wässerige Lösung filtrirt man nach einigen Stunden in einen Schütteltrichter, wäscht das Filter sorgfältig nach und schüttelt diese saure Extractlösung zur Entfernung harziger Substanzen mit dem gleichen Volumen Chloroform. Die vom Chloroform getrennte Extractlösung wird, um das Aconitin frei zu machen, mit Kaliumcarbonat versetzt und mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformlösungen bringt man in ein gewogenes, geradwandiges Glasschälchen, verdunstet bei Zimmertemperatur, trocknet über Schwefelsäure und wägt das Aconitin.

Aconitin ist sehr leicht zersetzbar. Alkalien verändern es schon in der Kälte, selbst verdünnte Mineralsäuren oder concentrirte organische Säuren verursachen beim Erwärmen eine Zersetzung. Durch mehrstündiges Kochen mit Wasser wird das vorher in heissem Wasser schwer lösliche Aconitin infolge einer Zersetzung gelöst. Die Lösung enthält dann Essigsäure und scheidet beim Erkalten Krystalle von benzoësaurem Pikraconitin ab.

M. Freund und P. Beck erklären diese Zersetzung durch folgende Vorgänge:

$$\underset{\text{Aconitin}}{C_{34}H_{47}NO_{11}} + H_2O = \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2} + \underset{\text{Pikraconitin}}{C_{32}H_{45}NO_{10}}$$

$$\underset{}{C_{34}H_{47}NO_{11}} + 2\,H_2O = \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2} + \underset{\text{Benzoësäure}}{C_6H_5-COOH} + \underset{\text{Aconin.}}{C_{25}H_{41}NO_9}$$

Die durch den zweiten Process entstandene Benzoësäure verbindet sich mit dem Pikraconitin und scheidet sich beim Erkalten der Lösung als Pikraconitinbenzoat ab, während Essigsäure und Aconin in Lösung bleiben.

Suspendirt man das benzoësaure Pikraconitin in Wasser und fügt verdünnte Schwefelsäure hinzu, so entsteht zunächst eine klare Lösung, aus welcher alsbald Benzoësäure auskrystallisirt. Uebersättigt man die davon abfiltrirte schwefelsaure Lösung mit Soda und schüttelt mit Aether, so hinterbleibt beim Verdunsten der ätherischen Lösung das freie Pikraconitin als amorphe Masse.

Pikraconitin, $C_{32}H_{45}NO_{10}$, ist ein schneeweisses, leicht zerreibliches amorphes Pulver vom Schmelzpunkte 125°, welches das dem Aconitin charakteristische Prickeln auf der Zunge nicht mehr bewirkt. Es ist in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich, für sich amorph, gibt aber krystallisirende Salze, so z. B. ein in Nadeln krystallisirendes Benzoat vom Schmelzpunkt 203—204° ein schön krystallisirtes Bromid vom Schmelzpunkt 282°, ein krystallisirtes Chlorid, Jodid, und Nitrat.

Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird Pikraconitin, wie folgende Gleichung ausdrückt, in Benzoësäure und Aconin gespalten:

$$\underset{\text{Pikraconitin}}{C_{32}H_{45}NO_{10}} + H_2O = \underset{\text{Benzoësäure}}{C_6H_5-COOH} + \underset{\text{Aconin}}{C_{25}H_{41}NO_9}$$

Aconin, $C_{25}H_{41}NO_9$ (nach M. Freund und P. Beck), ist amorph, in Wasser sehr leicht löslich, in Aether und Chloroform fast unlöslich. Die wässerige Lösung hat bitteren Geschmack und bewirkt ein Brennen auf der Zunge, aber nicht das für Aconitin charakteristische Prickeln. Es wirkt reducirend auf Fehling'sche Lösung. Mit Salzsäure bildet es ein gut krystallisirendes Chlorhydrat von der Zusammensetzung $C_{25}H_{41}NO_9HCl + 2\,H_2O$, das lufttrocken unter Aufschäumen bei 175° C. schmilzt.

Die Zersetzungsproducte, welche Aconitin beim Kochen mit Wasser liefert, lassen das Aconitin als ein Acetyl-Benzoyl-Aconin = $C_{25}H_{39}NO_9 \langle {CO-CH_3 \atop CO-C_6H_5}$ erscheinen.

Ueber die Zusammensetzung des Aconins selbst ist ausser der Thatsache, dass es vier durch Jodwasserstoff abspaltbare Methylgruppen enthält, bisher nichts Sicheres bekannt. Vermuthungen, welche das Aconin, resp. das Aconitin als Chinolinderivat erscheinen lassen, sind experimentell noch nicht hinlänglich gestützt.

In den Knollen des im Himalaya heimischen Aconitum ferox ist ein dem Aconitin ähnliches Alkaloïd enthalten, welches Pseudoaconitin, Nepalin, Napellin, Acraconitin genannt wurde. Anfangs vermochte man aus der genannten Droge nach einem ähnlichen Verfahren, welches aus Aconitum Napellus das amorphe deutsche Aconitin lieferte, nur ein krystallinisches Gemenge von Alkaloïden zu isoliren, das man als englisches Aconitin, Morson'sches Aconitin in den Handel brachte. Spätere Untersuchungen legten dar, dass dasselbe aus einem krystallisirten Alkaloïd, Pseudoaconitin genannt, und aus geringen Mengen von Aconitin sowie Zersetzungsproducten von Pseudoaconitin bestehe.

Pseudoaconitin, $C_{36}H_{49}NO_{12}$, wird aus den Knollen von Aconitum ferox auf ähnliche Art dargestellt, wie Aconitin aus den Napellusknollen, zur vollständigen Reinigung dieses Alkaloïdes benutzt man aber nicht das bromwasserstoffsaure, sondern das salpetersaure Salz.

Es bildet durchsichtige Nadeln oder Krystallkörner, die lufttrocken 1 Molekül Krystallwasser enthalten. Es schmilzt bei 105° C. und ist in Wasser nur wenig löslich. Die Lösung schmeckt brennend, jedoch nicht bitter. Pseudoaconitin soll noch heftiger giftig wirken als Aconitin und vielleicht sogar das stärkste derzeit bekannte Gift sein. Von den Salzen ist das Nitrat krystallisirt, es ist nach der Formel $C_{36}H_{49}NO_{12}, HNO_3 + 3\ H_2O$ zusammengesetzt.

Vom Aconitin unterscheidet es sich durch folgende qualitative Reactionen: Mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade eingedampft, liefert es einen gelben Rückstand, welcher beim Befeuchten mit alkoholischer Kalilauge eine schön purpurrothe Färbung annimmt. Eine mit Schwefelsäure vorsichtig erwärmte Probe gibt mit einigen Tropfen einer Lösung von 1 Th. vanadinsaurem Ammon in 200 Thn. concentrirter Schwefelsäure eine violettrothe Färbung.

Wird Pseudoaconitin mit Sodalösung auf 100° C. erwärmt, so spaltet es sich in Veratrumsäure und eine amorphe Base, Pseudoaconin genannt, nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Pseudoaconitin}}{C_{36}H_{49}NO_{12}} + H_2O = \underset{\text{Veratrumsäure}}{C_9H_{10}O_4} + \underset{\text{Pseudoaconin.}}{C_{27}H_{41}NO_9}$$

Aus Aconitum Lycoctonum hat man die amorphen Alkaloïde Myoctonin und Lycaconitin, welche wie auch das aus Aconitum heterophyllum gewonnene, nicht giftige Alkaloïd Atesin und das erst kürzlich von Kobert aus Aconitum septemtrionale isolirte Septemtrionalin, verhältnismässig wenig gekannt sind und auch bisher keine arzneiliche Verwendung gefunden haben.

Aus den sogenannten japanischen Aconitknollen wurde, entsprechend der Aconitindarstellung aus Aconitum Napellus, ein krystallisirtes Alkaloïd Japaconitin von der Formel $C_{66}H_{88}N_2O_{21}$ gewonnen, welches aber von verschiedenen Forschern für identisch mit Aconitin angesehen wird.

Nach den bisherigen Ergebnissen der chemischen Forschung sind von den Alkaloïden der verschiedenen Aconitumarten nur das krystallisirte Aconitin und das Pseudoaconitin als chemische Individuen anzusehen, nur diese sollten daher für arzneiliche Zwecke in Anwendung kommen. K. Brunner.

China-Alkaloïde.

Die stattlichen, oft sogar riesigen Bäume mit immergrüner Belaubung der im äquatorialen Südamerika heimischen Gattung Cinchona enthalten in der Rinde des Stammes, der jüngeren Aeste und Zweige, nicht aber im Holze, den Blüthen und Früchten, eine Reihe chemisch verwandter Alkaloïde, deren fieberstillender Wirkung die auch in Europa schon mehr als zweihundertjährige therapeutische Verwendung der Chinarinden ihre anders unerreichbaren Erfolge verdankte.

Seit die Versuche der Cultur des Chinarindenbaumes, welche die niederländische Regierung vor etwa dreissig Jahren auf Java, dann England in Britisch-Ostindien und auf Ceylon anstellen liess, die besten Erfolge trugen und zugleich erkennen liessen, dass die Rinden der dort cultivirten Cinchonen nicht nur den Alkaloïdgehalt der wildwachsenden Bäume Südamerikas erreichen, sondern auch ein mehr gleichmässiges und zuverlässiges Product liefern, hat man sich von der südamerikanischen Handelswaare so sehr unabhängig gemacht, dass gegenwärtig an Stelle der früher geführten drei Handelssorten: der grauen, gelben und rothen China, von der britischen, deutschen und österreichischen Pharmakopoe nur mehr die Rinden der cultivirten Cinchonen, vorzugsweise solche der China succirubra aufgenommen wurden.

Alle echten von Cinchona-Arten abstammenden Chinarinden enthalten neben Wasser, mineralischen Bestandtheilen, Salzen der Oxalsäure, Stärkemehl, wachsartigen Substanzen und Farbstoffen als charakteristische Bestandtheile:

1. Säuren: Chinasäure, Chinovasäure, Chinagerbsäure, Chinovagerbsäure.

2. Neutrale Substanzen: Chinaroth, Chinovaroth, Chinovin, eine bitter schmeckende Substanz, die durch verdünnte Säuren in Chinovasäure und Chinovit (Zuckerart) zerfällt.

3. Alkaloïde.

Von den Alkaloïden, deren Gesammtmenge in den Culturrinden meist 5% übersteigt, wurden bisher 24 nachgewiesen und charakterisirt, deren ähnlich lautende Benennungen sich bei folgender Zusammenstellung am leichtesten festhalten lassen:

a)	Chinin	$C_{20}H_{24}N_2O_2$,	Cinchonin	$C_{19}H_{22}N_2O$,
	Chinidin	$C_{20}H_{24}N_2O_2$,	Cinchonidin	$C_{19}H_{22}N_2O$.
b)	Hydrochinin	$C_{20}H_{26}N_2O_2$,	Hydrocinchonin	$C_{19}H_{24}N_2O$,
	Hydrochinidin	$C_{20}H_{26}N_2O_2$,	Hydrocinchonidin (auch Cinchamidin)	$C_{19}H_{24}N_2O$.
c)	Chinamin	$C_{19}H_{24}N_2O_2$,	Cinchonamin	$C_{19}H_{24}N_2O$,
	Conchinamin	$C_{19}H_{24}N_2O_2$,	Cinchotin	$C_{19}H_{24}N_5O$.
d)	Chairamin	$C_{22}H_{26}N_2O_4$,	Conchairamin	$C_{22}H_{26}N_2O_4$,
	Chairamidin	$C_{22}H_{26}N_2O_4$,	Conchairamidin	$C_{22}H_{26}N_2O_4$.
e)	Cusconin	$C_{23}H_{26}N_2O_4$,	Aricin	$C_{23}H_{26}N_2O_4$,
	Concusconin	$C_{23}H_{26}N_2O_4$,	Concusconidin	$C_{23}H_{26}N_2O_4$.
f)	Homochinin	$C_{39}H_{46}N_4O_4$,	Dicinchonin	$C_{38}H_{44}N_4O_2$,
	Dichinidin	$C_{40}H_{46}N_4O_3$,	Paricin	$C_{16}H_{18}N_2O$.

Ausser diesen 24 Alkaloïden, deren Eigenschaften einigermassen genau erforscht und deren Formeln mit Sicherheit festgestellt sind, seien die noch wenig untersuchten Alkaloïde wie Javanin, Cuscamin, Cuscamidin, Homocinchonidin und das flüssige Cincholin erwähnt.

Die meisten der erwähnten Alkaloïde sind nur in ganz geringer Menge in den Chinarinden vorhanden, viele davon finden sich überhaupt nur in der Rinde bestimmter Cinchonen vor. Nur Chinin, Chinidin, Cinchonin, Cinchonidin, also die unter a aufgezählten Alkaloïde, sind in den meisten Rinden in grösseren Mengen vorhanden; diese vier Alkaloïde haben eine hervorragende Bedeutung, ihre chemischen Eigenschaften und physiologischen Wirkungen sind am besten untersucht. Keines derselben erwies sich in Bezug auf alle

Wirkungen, welche die Verwendung der Chinaalkaloïde in der Therapie bedingen, so wirksam als wie das Chinin.

In den Chinarinden sind die Alkaloïde an Chinasäure und Chinagerbsäure gebunden, sie bilden mit diesen Säuren Salze, die durch Wasser in saure und basische zerlegt werden; da letztere in Wasser unlöslich sind, so können namentlich kalte wässerige Chinarindenaufgüsse nur Spuren der wirksamen Bestandtheile enthalten, und selbst wiederholte Auskochungen der Rinde die Alkaloïde nie vollständig entziehen.

Eine vollständige Entziehung der Alkaloïde lässt sich auf zwei Arten erzielen, und zwar: erstens mittels Mineralsäuren, z. B. Salzsäure, Schwefelsäure; zweitens mittels Basen, wie Natronlauge, Kalkhydrat oder Ammoniak.

Bei der Anwendung der ersten Methode werden durch Auskochen des Rindenpulvers mit salzsäure- oder schwefelsäurehaltigem Wasser die Gerbsäuren in Freiheit gesetzt und die Alkaloïde als salzsaure oder schwefelsaure Salze in Lösung gebracht. Durch Uebersättigen mit Basen werden dann die Alkaloïde aus diesen wässerigen Lösungen entweder unmittelbar gefällt oder nach dem Eindampfen dieser alkalischen Flüssigkeiten aus dem Rückstande durch geeignete Lösungsmittel wie Weingeist, Aether aufgenommen.

Bei der Anwendung der zweiten, jetzt zur fabriksmässigen Darstellung gebräuchlicheren Methode, wird das Rindenpulver mit Calciumhydroxyd innig gemischt, wodurch die Gerbsäuren an Kalk gebunden und die Alkaloïde frei werden. Durch Extraction dieses trockenen Gemisches mit Weingeist, Aether oder aromatischen Kohlenwasserstoffen des Steinkohlentheers, welch' letztere namentlich bei der Gewinnung des Chinins Verwendung finden, werden die Alkaloïde gelöst.

Zur Bestimmung des Alkaloïdgehaltes der Chinarinde, von dessen Betrage eben der Werth derselben abhängt, benützt die Ph. Aust. Ed. VII. diesen Weg und nimmt zugleich darauf Rücksicht, nur die Menge der werthvollen Chinaalkaloïde zu bestimmen. Sie lässt deshalb die zuerst mit Weingeist extrahirten Alkaloïde nochmals mit Aether aufnehmen, welch' letzterer nicht sämmtliche Chinaalkaloïde gleich gut löst, sondern Cinchonin fast ganz, Cinchonidin zum Theil ungelöst lässt. Darnach werden 20*g* gepulverte Rinde mit 24*g* frisch bereitetem Kalkhydrat und 400*g* conc. Weingeist in einen Glaskolben gebracht, der mit einem Rückflusskühler verbunden, eine Stunde lang unter öfterem Umschütteln im Wasserbade erwärmt wird. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit vom Bodensatze abgegossen und filtrirt. 200*g* des Filtrates, die also bei sorgfältiger Manipulation die Hälfte des Alkaloïdgehaltes der verwendeten Rindemenge enthalten, werden mit 40*g* destillirtem Wasser und 1*g* Weinsäure vermischt und auf dem Wasserbade zur Verdunstung des Weingeistes erwärmt. Der Rückstand wird nochmals mit 20*g* Wasser vermischt und filtrirt. Das Filtrat und das zum Auslaugen des Filterrückstandes eben nur unbedingt erforderliche Waschwasser sammelt man in einer Schüttelflasche, setzt Natronlauge bis zur alkalischen Reaction zu und schüttelt mit 50 cm^3 Aether. Die ätherische Lösung wird von der wässerigen Flüssigkeit getrennt und letztere noch zweimal mit der gleichen Menge Aether ausgeschüttelt. Die gesammelten ätherischen Auszüge, welche die Chinaalkaloïde enthalten, werden in eine tarirte Schale gegossen und der Aether bei mässiger Wärme verdampft. Nach der Wägung der vorher noch zum Trocknen des Rückstandes auf 100° erwärmten Schale erfährt man das Gewicht der ätherlöslichen Alkaloïde, das mit 10 multiplicirt den Alkaloïdgehalt der untersuchten Rinde in Procenten angibt. Nach der Forderung der Ph. Austr. sind als Minimum $3^1/_2$% verlangt.

Ph. Germ. Ed. III. lässt zur Prüfung der Chinarinde das Rindenpulver mit Ammoniak, Aether und Weingeist einen Tag hindurch maceriren. Aus der klar abgegossenen Flüssigkeit wird nach Zugabe von verdünnter Salzsäure der Alkohol und Aether durch Destillation entfernt, die rückständige wässerige Flüssigkeit wird filtrirt und mit Kalilauge übersättigt. Die hiedurch abgeschiedenen Alkaloïde werden auf einem Filter gesammelt, gewaschen und zuerst über Schwefelsäure, dann im Wasserbade getrocknet.

Dieses Verfahren bringt nicht wie das obige bloss die ätherlöslichen Alkaloïde zur Wägung, sondern lässt fast die Gesammtmenge der vorhandenen Alkaloïde ermitteln. Dem entsprechend fordert die Ph. Germ. dass 100 Th. Chinarinde nach diesem Verfahren geprüft mindestens 5 Th. Alkaloïde ergeben sollen.

Bei der Darstellung der Chinaalkaloïde im Grossen geben die nach dem einen oder anderen Verfahren erhaltenen Lösungen der freien Alkaloïde das Material (Rohalkaloïde) zur Gewinnung von Chinin, Cinchonin, Cinchonidin und Chinidin.

Zur Abscheidung und Trennung dieser Alkaloïde benützt man die Eigenschaft, dass freies Cinchonin in Weingeist schwerer löslich ist als die anderen Alkaloïde, dass das Chininsulfat in Wasser oder stark verdünntem Weingeist unter allen Sulfaten dieser Basen am wenigsten löslich ist, dass ferner die Lösungen der noch übrigen Sulfate auf Zusatz von Seignettesalz nur das schwerlösliche Cinchonidintartrat abscheiden und dass endlich aus der hievon getrennten Flüssigkeit mit Jodkalium nur das Chinidinhydrojodid gefällt wird.

Sind die Rohalkaloïde durch Extraction mit warmem Weingeist in Lösung gebracht worden, so scheidet sich beim Erkalten der Lösung zunächst Cinchonin aus. Die davon getrennte Flüssigkeit wird mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt. Nach dem Verdampfen des Weingeistes scheidet sich beim Erkalten der grösste Theil des Chininsulfates aus. Durch Eindampfen der Mutterlaugen können krystallinische Ausscheidungen von Cinchonin-, Chinidin- und Cinchonidinsulfat erhalten werden. Nach der möglichst vollständigen Abscheidung derselben hinterbleibt eine braungefärbte Mutterlauge, die hauptsächlich die Sulfate des Chinidins und der noch übrigen Chinaalkaloïde enthält, sie gibt mit Natronlauge einen harzartigen Niederschlag, der das Material zur Darstellung von Chinioidin (Chinoidin) liefert, womit man ein amorphes Gemisch von China-Alkaloïden bezeichnet, das trotz seiner naturgemäss variablen Zusammensetzung auch in der Therapie Verwendung findet. (Ph. Germ. II.)

Das zunächst ausgeschiedene rohe Chininsulfat wird zur weiteren Reinigung wiederholt aus heissem Wasser umkrystallisirt und mit Thierkohle entfärbt. Wiewohl so gereinigtes Chininsulfat noch immer etwas Chinchonidin und Spuren anderer Chinabasen enthält, so ist es dennoch für die Verwendung als Arzneimittel genügend rein. Eine vollkommene Reinigung, welche durch Fällung des Chinins als Herapathit (siehe folg.) möglich wäre, würde das Präparat so sehr vertheuern, dass die Pharmakopoeen von einem solchen Grade der Reinheit absehen.

Chininsulfat findet unmittelbar Verwendung und dient zur Darstellung von freiem Chinin, sowie aller anderen Chininsalze.

Chinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$. Dieses Alkaloïd wurde neben Cinchonin zuerst von PELLETIER und CAVENTOU im Jahre 1820 aus dem schon vorher von VAUQUELIN als wirksames Princip der Chinarinde hergestelltem „Chinastoffe“ isolirt. Die Zusammensetzung wurde von LIEBIG sichergestellt. Arbeiten von HESSE, SKRAUP, WEIDEL, COMSTOCK, KÖNIGS, CLAUS trugen zur besseren Erkenntnis der Zersetzungsproducte und zur allerdings noch nicht vollständigen Aufklärung der chemischen Constitution dieses Alkaloïdes bei.

Chinin ist eine starke Base, reagirt alkalisch und verdrängt beim Kochen Ammoniak aus dessen Salzen; mit Säuren bildet es zwei Reihen von Salzen, und zwar:

1. Eine Reihe, in der 1 Molekül Chinin mit 1 Molecül einer einbasischen Säure verbunden ist. Salze dieser Reihe reagiren gegen Lackmus neutral.

2. eine Reihe, in der 1 Molecül Chinin mit 2 Molecülen einer einbasischen Säure verbunden ist. Salze dieser Art reagiren gegen Lackmus sauer.

Mit Rücksicht auf die Reaction gegen Lackmus nennt man die Salze der ersten Reihe neutrale, die der zweiten saure.

Zufolge der Constitution der Chinaalkaloïde (vid. pag. 117) — aber nicht etwa schon wegen der Formel, wonach 1 Molecül zwei Atome Stickstoff enthält —[1]) muss Chinin als zweisäurige Base gelten. Von diesem Gesichtspunkte aus soll eine Verbindung von 1 Molecül Chinin mit 1 Molecül einer einbasischen Säure ein basisches Salz, die Verbindung von 1 Molecül Chinin mit 2 Molecülen einer ein-

[1]) Siehe Allgemeines über Alkaloïde.

basischen Säure aber ein neutrales Salz genannt werden. Beide Auffassungen decken sich also nicht. Die Vereinigung beider verursachte eine nicht bedeutungslose Confusion in der Nomenclatur der Salze, indem z. B. schwefelsaures Chinin von der Formel Ch_2,H_2SO_4 in Bezug auf die Reaction gegen Lackmus neutrales Chininsulfat, mit Hinsicht auf die Zusammensetzung aber Chininum sulfuricum basicum genannt wird; andrerseits sind für das Salz ChH_2SO_4 die Benennungen „saures schwefelsaures Chinin" neben „Chininum sulfuricum neutrum" im Gebrauche. Vergl. Ph. Austr. Ed. VII.

Eine Verwechslung wird vermieden, wenn man für die Salze der ersten Reihe blos die Bezeichnungen Chininum sulfuricum, hydrochloricum etc. gebraucht und für die Salze der zweiten Reihe die Benennungen Chininum bisulfuricum, bihydrochloricum etc. beibehält.

Die gegen Lackmus neutral reagirenden Salze sind meist in Wasser schwer löslich; die entsprechenden sauer reagirenden Salze sind leichter löslich. Zugabe von Säuren befördert die Löslichkeit der neutral reagirenden Salze in Folge der Ueberführung in solche mit saurer Reaction, so wird z. B. Chininsulfat durch Zugabe von Schwefelsäure, Salzsäure, ja selbst von Weinsteinsäure leicht löslich.

Die freie Base fällt aus den wässerigen Lösungen der Chininsalze beim Uebersättigen mit Alkalien zunächst amorph heraus, wird aber beim längeren Verweilen in der Flüssigkeit krystallinisch, indem sich ein Hydrat mit 3 Molecülen Wasser bildet.

Chininhydrat, $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 3\ H_2O$, bildet ein weisses, an der Luft verwitterndes, krystallinisches Pulver, das alkalisch reagirt und bitter schmeckt. Es schmilzt bei 57°, wird bei Steigerung der Temperatur wieder fest und schmilzt von neuem als wasserfreies Chinin bei 172·8° (Lenz), noch höher erhitzt, wird es unter Verkohlung zersetzt.

Es ist in Wasser nur wenig löslich, 1 Th. bedarf bei 15° 1670 Th. Wasser, beim Kochen 900 Th. zur Lösung. In Alkohol, Aether, Chloroform löst es sich leicht, so bei 10° schon in 1 Th. Aether. Von Benzol oder Glycerin bedarf 1 Th. Chininhydrat etwa 200 Th. zur Lösung. Die Lösungen des Chinins lenken den polarisirten Lichtstrahl nach links ab.

Zur Darstellung des Chininhydrates, das in die Ph. Austr. und Germ. nicht mehr aufgenommen wurde, löst man Chininsulfat unter Zugabe von verdünnter Schwefelsäure in Wasser auf und übersättigt mit Natronlauge. Der nach einiger Zeit krystallinisch gewordene Niederschlag wird gesammelt, durch Waschen mit kaltem Wasser vom Natriumsulfat befreit und endlich im Dunklen bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet.

Zur Erkennung des Chinins dienen folgende Reactionen:

Ammoniak erzeugt in den wässerigen Lösungen der Chininsalze einen weissen Niederschlag, der sich im überschüssigen Ammoniak löst. — Eine mit Schwefelsäure angesäuerte Chininlösung zeigt selbst bei einer Verdünnung von 1:100000 eine blaue Fluorescenz, die durch Zugabe von Halogenwasserstoffsäuren verschwindet. — Versetzt man eine wässerige Chininlösung (oder Chininsalzlösung) mit Chlorwasser und übersättigt dann mit Ammoniak, so tritt selbst bei einer Verdünnung von 1:2500 eine intensiv smaragdgrüne Färbung ein — Thalleiochinreaction. — Gibt man zu einer mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten alkoholischen Chininlösung so lange eine Lösung von Jod in Jodkalium, bis sich der hiedurch erzeugte braune Niederschlag beim Erwärmen eben noch löst, so scheiden sich beim Erkalten grüne, metallglänzende Krystalle von schwefelsaurem Jodchinin (Herapathit) ab. Die wässerige Lösung des Chinins wird im zerstreuten Tageslichte nicht verändert, im directen Sonnenlichte dagegen bald trüb, nimmt eine gelbliche Farbe an und scheidet nach längerer Zeit rothbraune amorphe Flocken ab. Wegen dieser Veränderung ist es räthlich, selbst Chininsalze vor Licht geschützt zu bewahren.

Chininum sulfuricum, $Ch_2,H_2SO_4 + 8\ H_2O$, bildet weisse, nadelförmige Krystalle von neutraler Reaction und sehr bitterem Geschmacke, die an trockener Luft verwittern, daher in der Regel statt 16·2% Wasser, welche nach obiger Formel vorhanden sein sollten, meist nur 15·3% Wasser und demgemäss 73·6% wasserfreies Chinin enthalten. Das Salz löst sich in etwa 800 Th. kaltem und 25 Th. siedendem Wasser, sowie in 100 Th. kaltem und

6 Th. siedendem Weingeist auf. Glycerin löst es etwa im Verhältnisse von 1:40. In reinem Chloroform und Aether ist es fast unlöslich. Das Salz verliert bei 100° sein Krystallwasser fast vollständig und soll demnach, bei 100° getrocknet, gegen 85% Chininsulfat zurücklassen.

Zur Erkennung des Salzes dienen die zum Nachweis von Chininhydrat angegebenen Reactionen, zu denen nur noch die Prüfung auf Schwefelsäure mit Salzsäure und Chlorbaryum hinzukommt.

Bei der Prüfung auf die Reinheit des Chininsulfates ist ausser dem Nachweis anorganischer Verunreinigungen und absichtlicher organischer Zusätze die Untersuchung auf die fast vollständige Abwesenheit anderer minderwerthiger China-Alkaloïde von besonderer Bedeutung. Es dienen hiezu folgende Reactionen:

Zur Erkennung anorganischer Verunreinigungen erhitzt man etwas Chininsulfat auf dem Platinbleche; nur bei deren Anwesenheit bleibt ein feuerbeständiger Rückstand.

Zur Prüfung auf organische Zusätze, wie z. B. Salicin, oder fremder Alkaloïde durchfeuchte man in einem Porzellanschälchen eine Probe mit concentrirter Schwefelsäure und eine andere Probe mit concentrirter Salpetersäure, nur bei Gegenwart solcher Zusätze tritt dabei eine Färbung ein. Andererseits übergiesst man 1 *g* Chininsulfat mit 7 *cm*³ eines Gemenges von 2 Vol. Chloroform und 1 Vol. absoluten Alkohols und erwärmt gelinde. Bei Abwesenheit von Zucker, anorganischen Salzen etc. tritt eine vollständige Lösung ein, die auch nach dem Erkalten noch klar bleibt.

Bei der Prüfung des Chininsulfates auf die Gegenwart anderer Chinaalkaloïde ist besonders die stete, mitunter bedeutende Verunreinigung mit Cinchonidin- und Hydrochininsulfat zu berücksichtigen, welch' beide Sulfate gemeinsam mit Chininsulfat auskrystallisiren.

Die einfachste, wenn auch nur unter genauer Beachtung der Vorschrift zuverlässige Prüfung, welche grössere Mengen der Nebenalkaloïde verräth, ist die von der Ph. Austr. und Germ. vorgeschriebene Kerner'sche Ammoniakprobe; dieselbe beruht darauf, dass von den Sulfaten der Chinaalkaloïde das Chininsulfat am schwersten löslich ist, indem nämlich bei 15° C.

1 Th.	Chininsulfat	800	Th. Wasser,
1 „	Chinidinsulfat	110	„ „
1 „	Cinchoninsulfat	54	„ „
1 „	Cinchonidinsulfat	98	„ „
1 „	Hydrochininsulfat	280	„ „

zur Lösung benöthigt, und dass ferner 5 *cm*³ einer bei 15° gesättigten Lösung dieser Sulfate sehr verschiedene Mengen von Ammoniakflüssigkeit bedürfen, bis der hiemit entstandene Niederschlag sich eben wieder vollkommen löst, da nämlich

5 *cm*³	Chininsulfatlösung	3·5 *cm*³*)	Ammoniak (10%) v. 15°
5 „	Chinidin „	77 „	„ „
5 „	Cinchonin „	über 1500 „	„ „
5 „	Cinchonidin „	62·5 „	„ „

zur Lösung des anfangs entstandenen Niederschlages benöthigen.

Zur Ausführung dieser Untersuchung übergiesse man 2 *g* Chininsulfat, das man vorher bei 40—50° verwittern liess, in einer Eprouvette mit 20 *cm*³ destillirtem Wasser und erwärme durch Einstellen der Röhre in 60—65° C. warmes Wasser unter öfterem Umschütteln durch eine halbe Stunde. Dann gebe man die Proberöhre in Wasser von 15° C. und lasse es, ebenfalls unter öfterem Schütteln 2 Stunden lang darin erkalten. Endlich filtrire man durch ein aus Filtrirpapier von möglichst geringem Aschengehalte gefertigtes Filter, bringe 5 *cm*³ des 15° C. zeigenden Filtrates in ein trockenes Kölbchen und füge allmälig unter Schütteln so viel Salmiakgeist von 0·96 spec. Gew. und 15° Temperatur hinzu, bis der entstandene Niederschlag wieder klar gelöst ist. Nach der Forderung der Ph. Aust. sollen hiezu im Maximum 7·5 *cm*³, nach dem Arzneibuche 4 *cm*³ Ammoniakflüssigkeit verbraucht werden.

Ph. Germ. lässt mit der Forderung von 4 *cm*³ noch geringe Mengen von Nebenbasen des Chinins zu, so würde z. B. dadurch ein Gehalt von 3% Cinchonidin noch nicht angezeigt, während andererseits eine Verunreinigung mit

*) Vor der nochmaligen Prüfung dieses Verfahrens durch Kerner und Weller galt, dass Chininsulfat im Minimum 6·5 *cm*³ Ammoniak erfordere, diese Zahl liegt der Forderung der Ph. Austr. Ed. VII. zu Grunde, welche 7·5 *cm*³ verlangt, während das Arzneibuch 3. Ausg. auf Grund obiger Zahl nur 4 *cm*³ zulässt.

6% Cinchonidin schon 6 cm^3 Ammoniak bei obiger Prüfung erfordern würde. Noch weiter geht die Concession der Ph. Austr. Es geschieht dies im Interesse der Wohlfeilheit des Präparates, da ein ganz reines Chininsulfat nur durch umständliche und verlustreiche Operationen erhalten werden kann, die das vielfach unersetzbare Heilmittel zu kostspielig machen würden.

Um speciell die Menge des im Chininsulfat vorhandenen Cinchonidins zu bestimmen ist obige Methode nicht verwendbar, es sind zu diesem Zwecke mehrere Methoden vorgeschlagen worden, von denen die DE VRIJ'sche Bisulfatmethode bei gleichem Grade der Genauigkeit noch die einfachste ist; sie beruht darauf, dass Chininbisulfat $Ch. H_2SO_4$ schwerer löslich ist als Cinchonidinbisulfat und daher aus einem Gemisch beider Bisulfate zuerst auskrystallisirt, während das Cinchonidinbisulfat mit einem Theil des Chininbisulfates in der Mutterlauge bleibt. Uebersättigt man diese Mutterlauge bei Gegenwart von Aether mit Salmiakgeist, so krystallisirt ein Alkaloïdgemisch von der Zusammensetzung $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 2\ C_{19}H_{22}N_2O$ heraus, das mit 0·62 multiplicirt, die Menge des vorhandenen Cinchonidins liefert.

Zur Ausführung dieser Bestimmung löst man nach HESSE 5 *g* des Chininsulfates in einer kleinen Schale mit 12 cm^3 Normalschwefelsäure unter Erwärmen auf, giesst die Lösung in einen unten verschlossenen Trichter mit enger Röhre und spült die Schale mit einigen Tropfen Wasser nach. Beim Abkühlen, wozu man nöthigenfalls den Trichter in einen Eisschrank stellt, krystallisirt das Chininbisulfat aus. Dann öffnet man den Trichter, saugt die Mntterlauge mittelst der Luftpumpe in einen Messcylinder ab, drückt die Krystalle zusammen und wäscht tropfenweise mit 3 cm^3 Wasser unter Absaugen aus. Zum Inhalt des Messcylinders giesst man 16 cm^3 reinen Aether, fügt 3 cm^3 Ammoniak von 10% zu, schüttelt nochmals und lässt die Mischung einen Tag lang stehen. Dann wird der Aether mittelst einer Pipette entfernt; die abgeschiedenen Krystalle aber werden auf einem Filter gesammelt und mit äthergesättigtem Wasser gewaschen. Durch Ausbreiten des Filters auf Filtrirpapier werden die Krystalle getrocknet und, um noch mechanisch anhaftendes Chinin sicher zu entfernen, nochmals mit Aether gewaschen, dann an der Luft nnd endlich bei 100° getrocknet. Ihr Gewicht, mit 0·62 multiplicirt, gibt den Cinchonidingehalt.

Um auch die Menge des im gewöhnlichen Chininsulfat vorhandenen Hydrochinins zu bestimmen, benützt man die Wirkung von Kaliumpermanganat, welches die Hydrobasen (Gruppe (b) auf S. 107) fast unverändert lässt, hingegen die anderen Chinabasen zerstört.

Man löst hiezu 5 *g* Chininsulfat mit Hilfe von etwas Schwefelsäure in $^1/_2$ *l* kalten Wassers und setzt vorsichtig so lange eine Lösung von 1 Th. Kaliumpermanganat in 40 Th. Wasser hinzu, bis die entstandene Rothfärbung der Mischung etwa 10 Minuten lang anhält. Man filtrirt sodann, wäscht den Niederschlag aus und schüttelt das gesammelte Filtrat mit Ammoniak und Aether. Nach dem Verdampfen des abgehobenen Aethers bleibt das Hydrochinin zurück.

Chininum bisulfuricum, $Ch,H_2SO_4 + 7\ H_2O$; enthält in 100 Th. 59·12 Th. Chinin und 22·99 Th. Wasser.

Das Salz krystallisirt beim Erkalten einer durch Erwärmen bewirkten Lösung von 10 Thln. Chininsulfat in 25 Thln. verdünnter Schwefelsäure (1:20) in Form von durchsichtigen, glänzenden Prismen, die sauer reagiren und bitter schmecken. Es löst sich in 10 Thln. kalten Wassers und 32 Thln. Weingeist, in der Wärme ist es in beiden Flüssigkeiten sehr leicht löslich. Bezüglich seiner Verwendung ist zu berücksichtigen, dass es verglichen mit Chininsulfat bedeutend weniger Alkaloïd enthält, aber leichter löslich und daher rascher resorbirbar ist und dass es ausserdem meist reineres Chinin enthält, weil bei seiner Darstellung etwaiger Cinchonidingehalt grösstentheils in der Mutterlauge bleibt.

Die Prüfung des Präparates wird in ähnlicher Weise ausgeführt wie bei Chininsulfat. Zur KERNER'schen Ammoniakprobe neutralisire man 2 *g* des Salzes mit Ammoniak, verdunste zur Trockene und prüfe den Rückstand wie Chininsulfat.

Ph. Austr. Ed. VII. stellt diesbezüglich eine verhältnismässig strengere Anforderung, indem sie verlangt, dass 5 cm^3 einer Lösung von 0·1 *g* Chininbisulfat in 50 cm^3 Wasser höchstens 4 cm^3 Ammoniak von 10% zur vollständigen Auflösung des anfänglich entstandenen Niederschlages erfordern dürfen.

Chininum hydrochloricum, $Ch,HCl + 2\ H_2O$, enthält in 100 Thln. 81·7 Th. Chinin und 9·1 Th. Wasser.

Das Salz wird durch Neutralisiren von Chininhydrat mit verdünnter Salzsäure, oder durch Wechselzersetzung von Chininsulfat mit Chlorbaryum dargestellt.

Es bildet weisse, glänzende, bei gewöhnlicher Temperatur nicht verwitternde Krystalle, von sehr bitterem Geschmacke und neutraler Reaction, die in 34 Thln. kalten und 1 Th. kochenden Wassers löslich sind; diese Lösungen fluoresciren nicht. Noch leichter löst sich das Salz in Weingeist und besonders im wasserfreien Zustande in Chloroform.

Bei der Prüfung ist neben der Probe auf die Reinheit, wobei infolge der Darstellung auf einen etwaigen Barytgehalt zu achten ist, besonders auf eine Verwechslung mit Morphinum hydrochloricum Rücksicht zu nehmen. Man beachte daher, dass das Salz nach dem Befeuchten mit Salpetersäure keine rothe Färbung zeigen darf, sowie dass es mit neutralem Eisenchlorid benetzt, farblos bleibe.

Die wässerige Lösung darf mit verdünnter Schwefelsäure gar nicht, mit Baryumchlorid nur wenig getrübt werden und muss mit Silbernitrat einen weissen, in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag geben.

Zur Prüfung der Reinheit des im Salze vorhandenen Chinins führe man es zuerst in Chininsulfat über. Dazu löse man 2 *g* des Präparates in einer erwärmten Reibschale in 20 cm^3 Wasser von 60° C. und vermische diese Lösung mit 1 *g* zerriebenem, unverwittertem Natriumsulfat innig mittels des Pistills. Dann bringe man die Mischung in eine Eprouvette und lasse diese durch eine halbe Stunde in Wasser von 15° C. stehen. Diese Mischung wird dann genau so, wie bei Chininsulfat angegeben wurde, geprüft. Die hiebei erforderliche Ammoniakmenge darf nach Ph. Germ. ebenfalls nicht mehr als 4 cm^3 betragen.

Chininum hydrochloratum carbamidatum, Ch, HCl + $CO(NH_2)_2$ HCl + 5 H_2O, ein Doppelsalz von Chinin und Harnstoffhydrochlorid, das sich wegen seiner Leichtlöslichkeit zur Herstellung chininreicher Lösungen eignet. Man erhält es durch Eintragen von 60 Thln. (1 Molecül) Harnstoff in eine mässig erwärmte Lösung von 396·5 Th. (1 Molecül) Chininhydrochlorid in 300 Th. verdünnter Salzsäure von 1·062 spec. Gew. (i. e. Acid. hydrochl. dil. Ph. Austr.) und Abkühlen dieser Lösung in Form von vierseitigen Prismen, die sich in der gleichen Menge Wasser lösen, somit eine Lösung herstellen lassen, welche in 1 *g* 0·5 *g* Doppelsalz, beziehungsweise 0·3 *g* Chinin enthält.

Chininum tannicum, gerbsaures Chinin, wird durch Fällung von Chininsalzen mit einer wässerigen Gerbsäurelösung erhalten. Der Niederschlag hat nicht unter allen Verhältnissen die gleiche Zusammensetzung. Wird zur Fällung ein grösserer Ueberschuss an Gerbsäure verwendet, so entsteht ein gerbsäurereicherer Niederschlag, der umso weniger bitter schmeckt, je grösser der Gehalt an Gerbsäure ist. Um stets einen Niederschlag von annähernd gleichem Chiningehalt zu erhalten, muss die Menge des Chininsalzes und der Gerbsäure relativ gleich und auch die Concentration der Lösungen immer dieselbe sein. Ph. Austr. Ed. VII. gibt deshalb eine genaue Vorschrift, bei deren Befolgung das Chininum tannicum d. Ph. Austr. erhalten wird. Dasselbe ist ein grauweisses oder gelbliches, geruchloses, amorphes Pulver von zusammenziehendem, nur schwach bitterem Geschmacke. Es löst sich schwer in Wasser, aber leicht in Weingeist.

Für die Verwendung ist der Chiningehalt von Bedeutung. Man bestimmt ihn, indem man 1 *g* des Präparates in wenig Wasser suspendirt, mit Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und die Mischung dreimal mit je 7 cm^3 Aether schüttelt. Der beim Verdunsten des abgehobenen Aethers bleibende Rückstand enthält das Chinin des Präparates. Ph. Germ. Ed. III. verlangt, dass dieser Rückstand nach dem Trocknen bei 100° mindestens 0·3 *g* wiege, dass also das Präparat mindestens 30% Chinin enthalte. Das nach der Vorschrift der Ph. Austr. dargestellte Chininum tannic. enthält ungefähr 20% Chinin.

Wiewohl das Chinintannat keinen bestimmten Chiningehalt hat und weniger löslich, also auch weniger rasch resorbirbar ist, als andere Chininsalze, so wird es dennoch bisweilen wegen seines weniger bitteren Geschmackes den anderen Chininsalzen vorgezogen.

Chininum ferro-citricum ist ein basisches Citrat von Chinin, Eisenoxydul und Eisenoxyd, dessen Chiningehalt schwankt. Zur Darstellung desselben wird Chininhydrat in eine concentrirte Lösung von Eisen in Citronen-

säure eingetragen, die sirupdicke Lösung auf Porzellanplatten gestrichen und das Präparat bei gelinder Wärme getrocknet.

Es bildet dann durchscheinende, rothbraune Blättchen von eisenartigem und bitterem Geschmacke, die sich in Wasser zwar langsam, aber in jedem Verhältnisse lösen.

Zur Bestimmung des Chiningehaltes wird in ganz ähnlicher Weise verfahren wie beim Chinintannat. Nach der Bereitungsvorschrift der Ph. Austr. enthält das Präparat ungefähr 10% Chinin, nach der Forderung des Arzneibuches Ed. III. soll die Prüfung des Chiningehaltes mindestens 9% ergeben.

Ausser den hier angeführten Chininsalzen wurde noch eine grosse Zahl von Verbindungen des Chinins mit anderen anorganischen und organischen Säuren untersucht, die aber gegenüber den erwähnten keine besonderen Vorzüge zeigen und sich auch bezüglich der therapeutischen Verwendung entbehrlich erwiesen.

Bemerkenswerth ist die Fähigkeit des Chinins mit Phenolen krystallisirbare Verbindungen zu bilden, die durch Eintragen von äquivalenten Mengen des betreffenden Phenols in eine warme alkoholische Chininlösung erhalten werden. So wurden krystallisirte Verbindungen, wie z. B. Phenol-Chinin, Phenol-Chininsulfat, Resorcin-Chininsulfat, Eugenol-Chinin u. a. m. dargestellt.

Die folgende Tabelle enthält die gebräuchlichsten Verbindungen des Chinins so zusammengestellt, dass die in einer Horizontalreihe verzeichneten Zahlen die Menge der oben stehenden Verbindung in Grammen angeben, welche gleichen Chiningehalt haben und so ohne weitere Rechnung die bezüglich des Chiningehaltes gleich starken Mengen erkennen lassen.

Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2$	Chininhydrat $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 3\,H_2O$	Chininum sulfuric. $Ch_2H_2SO_4 + 8\,H_2O$	Chinin. bisulfuric. $ChH_2SO_4 + 7\,H_2O$	Chinin. hydrochloric. $ChHCl + 2\,H_2O$
1	1·17	1·37	1·69	1·22 *g*
0·86	1	1·18	1·45	1·05 „
0 73	0·85	1	1·23	0·89 „
0·59	0 69	0.81	1	0 72 „
0·82	0·95	1·12	1·38	1 „

Aus der Löslichkeit der Salze in Wasser, kann man berechnen, dass 1 *g* einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten wässerigen Lösung

von Chinin. sulfuric.	0·00125 *g*,	d. i. 0·0009 *g* Chinin
„ Chinin. bisulfuric.	0·082 *g*,	„ 0·048 *g* „
„ Chinin. hydrochloric.	0·029 *g*,	„ 0·024 *g* „

enthält. Mit Hilfe von freien Säuren oder von Glycerin lassen sich concentrirtere Lösungen herstellen.

An Chinin schliessen sich bezüglich des Vorkommens und der Wirkungen die noch übrigen drei zur selben Gruppe gezählten Alkaloïde an, welche oftmals als billigerer Ersatz für Chinin empfohlen, aber im allgemeinen weniger wirksam gefunden wurden und daher keine allgemeine praktische Bedeutung gewinnen konnten.

Chinidin (Conchinin nach Hesse) ist mit Chinin isomer, mit dem es auch die Eigenschaften gemeinsam hat, dass es mit Wasser ein Hydrat, $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 1^1/_2\,H_2O$, bildet, dass es mit Ammoniak und Chlorwasser die Thalleïochinreaction gibt und dass seine Lösung in verdünnter Schwefelsäure schön blau fluorescirt.

Wasserfreies Chinidin schmilzt bei 171·5° C. (Lenz), löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 2000 Th. Wasser, in 26 Th. Alkohol von 80%

und in 22 Th. Aether. Die Lösungen lenken den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab.

Das Sulfat der Formel $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2H_2SO_4 + 2\ H_2O$ bildet luftbeständige Nadeln von bitterem Geschmacke, die sich in 100 Th. kalten Wassers, leicht in kochendem Wasser und in Chloroform lösen.

Von den anderen Chinaalkaloïden unterscheidet sich das Chinidin durch die Schwerlöslichkeit des jodwasserstoffsauren Salzes, welches aus den neutralen Lösungen der Chinidinsalze durch Jodkalium als weisser pulveriger Niederschlag gefällt wird.

Cinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O$, bildet wie das folgende Cinchonidin mit Wasser kein Hydrat. Es ist in Wasser, selbst in heissem, sehr schwer löslich, auch in Alhohol nur wenig löslich, 1 Th. Cinchonin löst sich bei 20° erst in 125·7 Th. Alkohol von 85%; in Ammoniakflüssigkeit ist es nahezu unlöslich. Die Lösungen des Cinchonins wirken auf polarisirtes Licht rechtsdrehend.

Cinchonin krystallisirt in rhombischen Prismen, deren Schmelzpunkt bei 255·4° C. (Lenz) liegt, es lässt sich im Wasserstoffstrome fast unzersetzt sublimiren.

Das Sulfat von der Formel $(C_{19}H_{22}N_2O)_2H_2SO_4 + 2\ H_2O$, bildet monokline Prismen von bitterem Geschmacke, die sich bei 13° C. in 65·5 Th., bei 100° in 14 Th. Wasser lösen. Die Lösungen zeigen nach Zugabe von Schwefelsäure keine Fluorescenz und geben mit Ammoniak und Chlorwasser keine grüne Färbung.

Cinchonidin, früher von Winkler, dem Entdecker dieses Alkaloïdes als Chinidin bezeichnet, ist mit Cinchonin isomer, gibt wie dieses mit Wasser kein Hydrat, zeigt einen ähnlichen hohen Schmelzpunkt 207·2° (Lenz), gibt mit Chlorwasser und Ammoniak ebenfalls keine grüne Färbung und fluorescirt in schwefelsaurer Lösung nicht. Auch seine Schwerlöslichkeit in Wasser, Aether und überschüssigem Ammoniak stimmt mit Cinchonin überein. In Alkohol ist es leichter löslich als Cinchonin, indem 1 Th. bei 13° C. nur 16·3 Th. Alkohol von 97% zur Lösung erfordert. Andererseits hat es mit Chinin die Eigenschaften gemein, dass seine Lösungen das polarisirte Licht nach links drehen und dass das weinsaure Salz in Wasser schwer löslich ist.

Mit Schwefelsäure bildet es mehrere gut krystallisirende Sulfate. Das Salz der Formel $(C_{19}H_{22}N_2O)_2H_2SO_4$ krystallisirt je nach der Concentration der Lösung mit 6 oder 2 Molecülen Krystallwasser; wasserfrei, löst sich das Salz bei 12° in 97·5 Th. Wasser.

Für die Reindarstellung des Cinchonins ist besonders das Tetrasulfat von der Formel $C_{19}H_{22}N_2O,\ 2\ H_2SO_4 + 2\ H_2O$, von Bedeutung, weil es durch die Bildung dieses Salzes, das aus einer Lösung von 1 Th. Cinchonidin in 9 Th. absolutem Alkohol nach Zugabe von 3 Th. 50%-iger Schwefelsäure nach längerem Stehen auskrystallisirt, von anderen China-Alkaloïden, die bei geringen Mengen vollständig in der Mutterlauge bleiben, leicht getrennt werden kann (Schäfer).

Die Hydrobasen der Gruppe (b) zeichnen sich von den anderen China-Alkaloïden durch ihre Beständigkeit gegen Kaliumhypermanganat in saurer Lösung aus. Von ihnen ist das Hydrochinin wegen der Aehnlichkeit mit Chinin, von dem es sich wegen seiner ähnlichen Löslichkeitsverhältnisse nur unvollkommen trennen lässt, von Bedeutung. Es schmilzt bei 172·3° (Lenz), gibt wie Chinin mit Wasser ein krystallisirtes Hydrat und löst sich leicht in Alkohol und Aether. Seine Lösungen sind linksdrehend. Mit verdünnter Schwefelsäure gibt es eine blau fluorescirende Lösung, die auf Zusatz von Chlorwasser und Ammoniak die Chininreaction zeigt. Das dem Chininsulfat entsprechende schwefelsaure Salz löst sich in 348 Th. kalten Wassers.

Die übrigen Chinaalkaloïde haben eine nur so geringe Bedeutung, dass von ihrer speciellen Beschreibung hier abgesehen werden kann.

Zersetzungsproducte und Constitution der China-Alkaloïde.[1])

Fast sämmtliche China-Alkaloïde gehen beim Erhitzen mit Glycerin auf 180° oder beim Erwärmen mit sehr verdünnter Schwefelsäure auf 120° in isomere, amorphe Basen über.

So gibt Chinin und Chinidin unter diesen Bedingungen Chinicin, eine amorphe, gelbliche bei 60° C. schmelzende Base, deren Salze meistens gut krystallisiren. Die Base soll in geringen Mengen auch schon in der Chinarinde vorkommen.

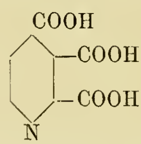
Cinchonin und Cinchonidin geben bei gleicher Behandlung das amorphe Cinchonicin.

Werden die Basen der Gruppe (a) in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat unter sorgfältiger Abkühlung der Oxydation unterworfen, so entstehen neue krystallisirte Basen „Tenine"; gleichzeitig wird Ameisensäure abgespalten. So liefert Chinin nach folgender Gleichung:

$$C_{20}H_{24}N_2O_2 + O_4 = C_{19}H_{22}N_2O_4 + CH_2O_2$$

Ameisensäure und Chitenin, eine mit $4\,H_2O$ krystallisirende schwache Base. Ganz analog gibt: Chinidin Chitenidin $C_{19}H_{22}N_2O_4 + 2\,H_2O$, Cinchonin Cinchotenin $C_{18}H_{20}N_2O_3 + 3\,H_2O$, Cinchonidin Cinchotenidin $C_{18}H_{20}N_2O_3 + 3\,H_2O$.

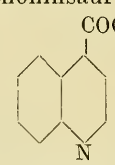
Wird die Oxydation der Basen mit grösseren Mengen von Kaliumpermanganat unter Erwärmen ausgeführt, so liefern alle vier Alkaloïde dieser Gruppe dieselbe Pyridintricarbonsäure oder α-Carbocinchomeronsäure von der Constitutionsformel:



$C_8H_5NO_6$, also eine αβγ-Pyridintricarbonsäure, die auch aus dem mit Salpetersäure erhaltenem Oxydationsproducte des Cinchonins isolirt wurde (Weidel).

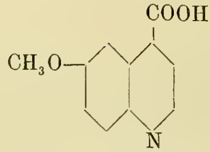
Bei der Oxydation mit Chromsäure gibt Cinchonin und Cinchonidin Cinchoninsäure; Chinin und Chinidin hingegen Chininsäure.

Die Formel der Cinchoninsäure (γ-Chinolincarbonsäure) ist:



$= C_{10}H_7NO_2.$

Für die Chininsäure $C_{11}H_8NO_3$ bewies Skraup folgende Constitutionsformel:

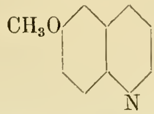


Beide Säuren unterscheiden sich bezüglich ihrer Zusammensetzung um CH_2O, das ist durch dieselbe Atomgruppe, die den Unterschied zwischen den empirischen Formeln des Cinchonins oder Cinchonidins einerseits und des Chinins oder Chinidins andererseits bildet.

Wenn schon daraus hervorgeht, dass Chinin, beziehungsweise Chinidin ein Methoxylcinchonin ist, so wird dies noch weiters durch die Producte der

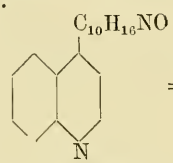
[1]) Nach den vor Mai 1893 vorliegenden Ergebnissen der chemischen Forschung.

Einwirkung von schmelzendem Kali auf Cinchonin und Chinin sichergestellt. Cinchonin gibt nämlich dabei Chinolin C_9H_7N; Chinin hingegen Chinolidin $C_{10}H_9NO$, welches sich ebenfalls durch ein Plus von CH_2O vom Chinolin unterscheidet und nach SKRAUP's Untersuchungen und Synthese als Methoxylchinolin von folgender Constitutionsformel anzusehen ist:



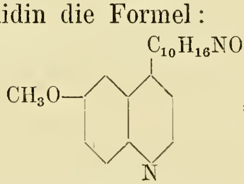
Diese Thatsachen geben wichtige Aufschlüsse über die Constitution dieser Basen. Da nämlich Cinchonin bei der Oxydation als Hauptproduct (circa 50%) Cinchoninsäure liefert, so folgt, dass dieses Alkaloïd ein Derivat des Chinolins ist, das in der γ-Stellung eine Seitenkette besitzt, deren empirische Zusammensetzung durch die Differenz der Formel des Cinchonins und des Chinolinradicals, das ist, $C_{19}H_{22}N_2O—C_9H_6N$, also durch $C_{10}H_{16}NO$ gegeben ist.

Zur Hälfte ist demnach die Constitution der vier Hauptalkaloïde aufgeklärt so zwar, dass, wie fast allgemein zugegeben wird, dem Cinchonin und Cinchonidin die Structur:



$= C_{19}H_{22}N_2O$,

dem Chinin und Chinidin die Formel:



$= C_{22}H_{24}N_2O_2$.

entspricht.

Der zweite Theil, die Seitenkette der $C_{10}H_{16}NO$, welcher auch die Isomerie dieser Alkaloïdpaare zu erklären hat, ist seit Jahren der Gegenstand mannigfacher Untersuchungen. Trotz der wichtigen Ergebnisse, welche Dank den unausgesetzten Forschungen von COMSTOCK, KÖNIGS, SKRAUP, WEIDEL, CLAUS hierüber vorliegen, ist es dennoch bisher noch nicht gelungen, eine allen bekannten Thatsachen entsprechende Formel aufzustellen.

Vielleicht liegt, wie COMSTOCK und KÖNIGS vermuthen, eine ähnliche Combination eines hydrirten Pyridinringes mit einem hydrirten Benzolrest vor, wie sie MERLING für Tropin und Ecgonin sichergestellt hat; oder es dürften, wie CLAUS aus dem Verhalten der Alkylderivate dieser Chinaalkaloïde gegen Kalilauge, welches mit dem des Isochinolins übereinstimmt, schloss, jene Bindungsbeziehungen vorhanden sein, welche dem Isochinolin zukommen.

K. BRUNNER.

Coca-Alkaloïde.

Die Blätter von Erythroxylon Coca, eines in Südamerika heimischen Strauches, welche schon seit Alters den Indianern Perus als Genussmittel dienen, indem sie die mit Asche bestreuten Blätter kauen und dadurch, wie TSCHUDI berichtet, unter Abnahme des Nahrungsbedürfnisses Arbeitslust gewinnen, enthalten, wie NIEMANN 1860 zuerst fand, ein Alkaloïd, von ihm Cocaïn genannt, das bei localer Application der Lösungen auf epidermisfreie Körperstellen locale Anästhesie verursacht.

Wiewohl erst 10 Jahre verflossen sind, seit durch KOLLER's Einführung des Cocaïns in die augenärztliche Praxis und die darauffolgende Anwendung in den übrigen Zweigen der Medicin dieses Alkaloïd erhöhtes Interesse

gewann, so ist doch schon jetzt die chemische Untersuchung desselben fast vollständig abgeschlossen; der Zusammenhang mit seinen Zersetzungsproducten und seine chemische Constitution ist im wesentlichen aufgeklärt, ja es ist sogar den Forschern C. Liebermann und F. Giesel gelungen, reines Cocaïn aus dem Zersetzungsproducte vorher werthloser Nebenalkaloïde des Cocaïns synthetisch darzustellen und dadurch dem Grossbetriebe den Weg zu zeigen, um grössere Mengen des werthvollen Heilmittels zu gewinnen.

Von den vier verschiedenen Arten der Cocablätter, die gegenwärtig in den Handel kommen, stammen nach Hesse zwei aus Südamerika, nämlich:

1. Die breitblättrige Coca aus Peru und Bolivien, von Erythroxylon Coca (Lamarck).
2. Die schmalblättrige Coca aus dem nördlichen Peru, von Trujillo ausgeführt, Truxillococa genannt, von Erythroxylon Coca var. novagranatense (Morris).

Die anderen zwei Arten sind auf Java und Britisch-Indien cultivirte Sorten und zwar:

3. Die breitblättrige Coca aus Britisch-Indien und Ceylon, von Erythroxylon Bolivianum.
4. Die schmalblättrige Coca von Java, von Erythroxylon Coca var. Spruceanum, Burck.

Sämmtliche Arten enthalten neben den weniger wesentlichen, aber charakteristischen Stoffen wie Cocagerbsäure, Cocetin — ein dem Quercetin ähnlicher Körper — und dem indifferenten Cocawachs als wesentlichen Bestandtheil das Alkaloïd Cocaïn; neben diesem finden sich in einzelnen Arten auch noch dem Cocaïn ähnliche Basen vor. Im ganzen kennt man bis jetzt folgende Coca-Alkaloïde:

a) Cocaïn $C_{17}H_{21}NO_4$, (in der unter 1 genannten Droge fast frei von Nebenalkaloïden).
b) Cinnamylcocaïn $C_{19}H_{23}NO_4$, (vorzüglich in der unter 3 und 4 angegebenen Art).
c) α-Truxillin $C_{19}H_{23}NO_4$, } (beide besonders in den unter 2,
d) β-Truxillin $C_{19}H_{23}NO_4$ } 3 und 4 genannten Arten).
e) Benzoylpseudotropeïn $C_{15}H_{19}NO_2$.

Ausser diesen sollen noch Homococamin, Homoisococamin, Benzoylecgonin, endlich noch flüchtige Alkaloïde, Hygrine genannt, vorkommen. Bezüglich des Benzoylecgonins ist nicht sichergestellt, ob es schon primär in den Cocablättern vorkommt, oder ob es erst bei der Verarbeitung derselben durch eine Spaltung des Cocaïns entsteht.

Cocaïn zerfällt nämlich beim Kochen mit Wasser oder verdünntem Alkohol in Methylalkohol und Benzoylecgonin:

$$\underset{\text{Cocaïn.}}{C_{17}H_{21}NO_4} + H_2O = \underset{\text{Methylalkohol.}}{CH_4O} + \underset{\text{Benzoylecgonin.}}{C_{16}H_{19}NO_4}$$

Weiters spaltet sich Benzoylecgonin beim Kochen mit Salzsäure in Benzoësäure und Ecgonin.

Kocht man von vorneherein Cocaïn mit concentrirter Salzsäure, so gehen beide Processe gleichzeitig vor sich. Das Alkaloïd zerfällt hiebei in: Alkohol, aromatische Säure, Ecgonin. Diese Spaltung ist für alle Cocaïne typisch. Die unter b, c, d genannten Alkaloïde zerfallen durch die Einwirkung von Salzsäure in analoger Weise und zwar gibt:

Cinnamylcocaïn	neben Methylalkohol und Ecgonin, Zimmtsäure,
α- oder β-Truxillin	„ „ „ „ α-, β-Truxillsäure.

Benzoylpseudotropeïn gibt bei der Spaltung keinen Alkohol, sondern liefert entsprechend dem Benzoylecgonin Benzoësäure und Pseudotropin:

$$\underset{\text{Benzoylpseudotropeïn.}}{C_{15}H_{19}NO_2} + H_2O = \underset{\text{Benzoësäure.}}{C_7H_6O_2} + \underset{\text{Pseudotropin.}}{C_8H_{15}NO.}$$

Darnach lassen sich die Cocabasen und ihre nach einander folgenden Spaltungsproducte, wie folgt, anordnen:

Cocaïn (Cinnamylcocaïn, Truxillin).

Methylalkohol. Benzoylecgonin (Cinnamylecgonin). Benzoylpseudotropeïn.

Ecgonin. Benzoësäure (Zimmts. Truxillsäuren.) Pseudotropin. Benzoësäure.

Andererseits ist die Umkehrung dieser Processe, d. h. die Synthese der Cocaïne aus den Spaltungsproducten gelungen.

So haben SKRAUP, MERCK, EINHORN aus Benzoylecgonin und Methylderivaten Cocaïn hergestellt, das man am einfachsten nach EINHORN durch die gewöhnliche Methode der Esterification, d. i. durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung des Benzoylecgonins erhält. Indem man zur Esterbildung den Methylalkohol durch Aethyl-, Propyl-, Isopropylalkohol ersetzte, gelangte man zu einer ganzen Reihe homologer Cocaïne, nämlich zu: Aethyl-, Propyl-, Isopropylcocaïn.

Später hat C. LIEBERMANN vom Ecgonin ausgehend auch Benzoylecgonin synthetisch aufgebaut, das er nach der vorher erwähnten Methode von EINHORN in Cocaïn überführte.

Nach LIEBERMANN's und GIESEL's Patentbeschreibungen wird hiezu Ecgonin (1 Molecül) in der halben Gewichtsmenge Wasser unter Erwärmen gelöst und im Wasserbade mit etwas mehr als einem Molecül Benzoësäureanhydrid, welches man allmählig zusetzt, digerirt. Das abgekühlte Gemisch wird zur Entfernung der gebildeten Benzoësäure und des unverbrauchten Benzoësäureanhydrids mit Aether geschüttelt. Das in Aether unlösliche Benzoylecgonin und Ecgonin verreibt man mit wenig Wasser, um das darin leichter lösliche Ecgonin zu entfernen. Das so gewonnene Benzoylecgonin wird in Methylalkohol gelöst und durch Einleiten von Chlorwasserstoff in Cocaïn übergeführt.

Diese Synthese gewann erhöhte Bedeutung durch den Umstand, dass die bei der Gewinnung des Cocaïns aus den Cocablättern abgeschiedenen, werthlosen, amorphen Nebenalkaloïde nach dem Kochen mit Salzsäure reines Ecgonin abscheiden lassen, welches für obiges Verfahren das Material zur Gewinnung des synthetischen Cocaïns liefert. Letzteres erwies sich nicht nur identisch mit dem natürlichen Cocaïn, sondern hat sogar den Vorzug, dass es ganz frei von Nebenalkaloïden ist, unter denen Truxillin (früher Isatropylcocaïn genannt) nach den Untersuchungen LIEBREICH's nicht blos keine anästhesirende Wirkung hat, sondern auch ein starkes Herzgift ist.

Auf ganz analoge Weise stellte LIEBERMANN aus Ecgonin und Zimmtsäureanhydrid das Cinnamylecgonin und daraus Cinnamylcocaïn dar, ebenso erhielt er aus den Anhydriden der α- und β-Truxillsäure und Ecgonin nach darauffolgender Esterificirung mit Methylalkohol das α- und β-Truxillin, — Basen, die sich identisch mit natürlichen Nebenalkaloïden des Cocaïns erwiesen.

Von den verschiedenen, theils natürlichen, theils künstlich dargestellten Coca-Alkaloïden ist nur das Cocaïn als Arzneimittel von Bedeutung.

Cocaïn ist in den Cocablättern zu 0·2—0·8% enthalten. Die Darstellung des krystallisirten Cocaïns erfordert die Entfernung des amorphen Gemisches der Nebenalkaloïde.

Die reine Base, $C_{17}H_{21}NO_4$, bildet prismatische Krystalle des monoklinen Systems, die bei 98° C. schmelzen, schwach bitter schmecken und alkalisch reagiren. Cocaïn löst sich in etwa 700 Theilen kalten Wassers, leicht in Alkohol und in Aether. Die Lösungen lenken den polarisirten Lichtstrahl nach links ab. Mit verdünnten Säuren bildet es leicht lösliche Salze, von denen das salzsaure gut krystallisirt.

Cocaïnum hydrochloricum, $C_{17}H_{21}NO_4.HCl$, bildet farblose, prismatische, wasserfreie Krystalle, die bei 181·5° C. schmelzen und sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. Die Lösungen reagiren neutral, schmecken bitter und

verursachen auf der Zunge vorübergehende Gefühllosigkeit. Die wässerige Lösung gibt mit Ammoniak oder Soda einen Niederschlag; wird derselbe rasch durch Zugabe von möglichst wenig Wasser gelöst, so erscheinen nach einiger Zeit glitzernde Kryställchen von wasserfreiem Cocaïn. Dieses charakteristische Verhalten scheint darauf zu beruhen, dass durch Basen zunächst wasserhältiges Cocaïn ausgeschieden wird, das mit weniger Wasser in Lösung geht, als das wasserfreie Cocaïn, das sich später ausscheidet, zur Lösung erfordert.

Zur Erkennung des Cocaïns dienen folgende, wenn auch wenig empfindliche, so doch charakteristische Reactionen:

Erwärmt man das Salz mit concentrirter Schwefelsäure auf 100—150° C. und giesst die abgekühlte Lösung in wenig Wasser, so zeigen sich nach dem Erkalten Krystalle von Benzoësäure; gleichzeitig macht sich ein schwacher, angenehmer Geruch bemerkbar.

Versetzt man eine concentrirte, wässerige Lösung des Salzes mit Kaliumpermanganatlösung (1 : 100), so scheidet sich ein krystallinischer, violetter Niederschlag von Cocaïnpermanganat aus.

Bei der Prüfung auf die Reinheit ist auf das Fehlen der Nebenalkaloïde Rücksicht zu nehmen. Eine generelle Reaction hiefür bietet das Verhalten zu Ammoniak oder Soda, welche in einer wässerigen Lösung des Salzes bei Anwesenheit von Nebenalkaloïden einen harzigen Niederschlag erzeugen, bei reinen Cocaïnlösungen aber das oben erwähnte Verhalten zeigen. Cinnamylcocaïn verräth sich überdies noch durch die Entfärbung von Kaliumpermanganatlösung unter gleichzeitigem Auftreten eines Geruches nach Bittermandelöl, welches seine Entstehung der Oxydation von Zimmtsäure verdankt.

Ph. Germ. und Austr. verlangt bei der Prüfung des Salzes auf die Reinheit folgendes Verhalten: Beim Erhitzen auf dem Platinblech hinterlasse es keinen Rückstand. — 0·1 *g* des Salzes löse sich in concentrirter Schwefelsäure (1 cm^3) ohne Färbung auf. Ebenso verhalte sich das Salz gegen Salpetersäure. Wird 0·1 *g* Salz in 5 cm^3 Wasser unter Zusatz von 3 Tropfen verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit einem Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1:100) versetzt, so zeige die Flüssigkeit eine violette Färbung, die bei Ausschluss von Staub auch nach einer halben Stunde noch wahrnehmbar bleiben soll.

Zersetzungsproducte und Constitution des Cocaïns.

Wie erwähnt, zerfällt Cocaïn beim Kochen mit Wasser in Methylalkohol und Benzoylecgonin, andererseits gelingt es aus Benzoylecgonin und Methylalkohol wieder Cocaïn herzustellen.

Darnach ist Cocaïn als Methylester des Benzoylecgonins anzusehen d. i.

$$C_{17}H_{21}NO_4 = C_{15}H_{18}NO_2{-}COOCH_3, \text{ Cocaïn.}$$

Benzoylecgonin, $C_{16}H_{19}NO_4$, ist in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt aus letzterem in flachen Säulen mit 4 Molecülen Krystallwasser. In Aether ist es unlöslich. Wasserhältig schmilzt es ungefähr bei 87° (nach Hesse bei 92°), höher erhitzt, erstarrt es nach Abgabe des Krystallwassers und schmilzt endlich von neuem als wasserfreie Verbindung bei 195° C. Durch Kochen mit Salzsäure wird es in Benzoësäure und salzsaures Ecgonin gespalten. Da andererseits Ecgonin mit Benzoësäureanhydrid wieder Benzoylecgonin liefert, so ist letzteres der Benzoësäureester des Ecgonins, oder:

$$C_{16}H_{19}NO_4 = C_8H_{13}N(COOH)\,O{-}CO{-}C_6H_5, \text{ Benzoylecgonin.}$$

Ecgonin, $C_9H_{15}NO_3$, krystallisirt mit 1 Molecül Wasser in monoklinen Prismen, die nach dem Trocknen bei 205° C. (nach Hesse bei 197°) schmelzen und sich in Wasser leicht lösen. Es reagirt neutral und verbindet sich sowohl mit Säuren, als auch mit Basen. In alkoholischer Lösung liefert es beim Einleiten von Chlorwasserstoff Ester. Ecgonin ist demnach eine Carbonsäure und enthält zugleich die Hydroxylgruppe, somit:

$$C_9H_{15}NO_3 = C_8H_{13}N(COOH)(OH), \text{ Ecgonin.}$$

Wird Ecgonin mit verdünnter Schwefelsäure (von 25%) auf 140—160° C. erhitzt, so geht es unter Wasserverlust in Anhydroecgonin über.

Anhydroecgonin, $C_9H_{13}NO_2$, bildet farblose, bei 235° C. schmelzende Krystalle, die sich in Wasser leicht, in Alkohol schwer, in Aether nicht lösen. Die Lösungen wirken linksdrehend.

Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 280° spaltet sich nach EINHORN das Anhydroecgonin in Kohlensäure und eine Base, deren Analyse und krystallographische Untersuchung der Salze die Identität mit Tropidin $C_8H_{13}N$ erkennen liess. Nach EINHORN ist somit das Anhydroecgonin die Carbonsäure des Tropidins, oder:

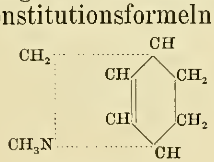
$C_9H_{13}NO_2 = C_8H_{12}N(COOH)$, Anhydroecgonin.

Schon hiedurch und noch überdies durch die Entdeckung C. LIEBERMANN's, dass unter den Nebenalkaloïden des Cocaïns Benzoylpseudotropeïn, also das Benzoylproduct einer dem Tropin $C_8H_{15}NO$ isomeren Base vorkommt, von der LIEBERMANN nachwies, dass sie bei der Oxydation, wie Tropin, Tropinsäure liefert, sowie ferner durch LIEBERMANN's Nachweis der Tropinsäure unter den Oxydationsproducten des Ecgonins war der nahe Zusammenhang der Cocabasen mit den Atropinbasen klargelegt. Folgende Zusammenstellung lässt diese Beziehungen leicht überblicken:

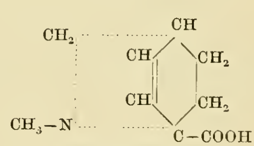
$C_8H_{13}N$ Tropidin.	$C_8H_{12}N(COOH)$ Anhydroecgonin.
$C_8H_{14}N(OH)$ Tropin.	$C_8H_{13}N(COOH)(OH)$ Ecgonin.
$C_8H_{14}N(O-X)$, Tropeïne; $(C_8H_{14}N(O-CO-C_6H_5)$ Benzoyl-ψ-tropeïn.	$C_8H_{13}N(COOH)(O-X)$ Benzoyl-Cinnamyl-Truxillecgonin.
$C_8H_{14}N(O-CO-C_8H_9O)$ Atropin.	$C_8H_{14}N(COOH)(O-CO-C_6H_5)$ Benzoylecgonin.
	$C_8H_{14}N(COO-CH_3)(O-CO-C_6H_5)$ Cocaïn.

Die Derivate des Cocaïns sind also die Carbonsäuren der entsprechenden Derivate des Atropins.

Da MERLING die Constitution des Tropins und Tropidins erschlossen hat, die er als Combination eines hydrirten Benzolringes mit einem in der Parastellung eingreifenden hydrirten Pyridinring sicherstellte, so war auch die Constitution der entsprechenden Cocaïnderivate bis auf die Stellung der Carboxylgruppe gegeben. Nach den jüngst publicirten Untersuchungen von A. EINHORN und TAHARA gibt nun Anhydroecgonin nach Auflösung des Pyridinringes Paratoluylsäure und diese durch Oxydation Terephtalsäure. Demnach muss die Carboxylgruppe der Cocabasen zu dem noch gebliebenen Rest des Pyridinringes in der Parastellung stehen. Es ergeben sich dadurch die folgenden Constitutionsformeln:

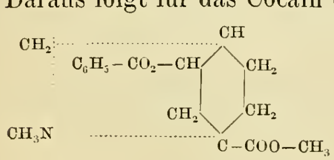


Tropidin.

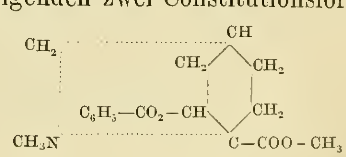


Anhydroecgonin.

Daraus folgt für das Cocaïn eine der folgenden zwei Constitutionsformeln:



oder



K. BRUNNER.

Opium-Alkaloïde.

Die durch einen deutschen Apotheker, SERTÜRNER ausgeführte chemische Untersuchung des Opiums führte zur Entdeckung des Morphiums, dessen basischen Charakter SERTÜRNER in seiner Abhandlung „Ueber das Morphium, eine neue salzfähige Grundlage und die Meconsäure als Hauptbestandtheile des Opiums" im Jahre 1817 im Widerspruche mit der damals giltigen Regel,

dass Pflanzen nur Säuren oder Körper neutraler Reaction erzeugen könnten, über jeden Zweifel sicherstellte und dadurch den Anstoss gab auch andere ähnlich wirksame Pflanzenstoffe auf etwa vorhandene Basen zu prüfen. Das Resultat war die Erkenntnis der als Alkaloïde bezeichneten Classe von organischen Basen.

In Bezug auf das Opium hat die eingehende Untersuchung vieler Forscher das Vorkommen von 20 Alkaloïden ergeben. Ihrer Zusammensetzung nach enthalten fast alle nur ein Atom Stickstoff. Ordnet man sie nach ihrem Sauerstoffgehalte, so resultiren Gruppen, deren einzelne Glieder sich vielfach nur um — CH_2 — von einander unterscheiden, somit eine homologe Reihe bilden.

1. Morphin $C_{17}H_{19}NO_3$
2. Codeïn $C_{18}H_{21}NO_3$
3. Hydrocotarnin $C_{12}H_{15}NO_3$
4. Thebaïn $C_{19}H_{21}NO_3$
5. Codamin $C_{20}H_{25}NO_4$
6. Laudamin „ „ „
7. Laudanosin $C_{21}H_{27}NO_4$
8. Papaverin $C_{20}H_{21}NO_4$
9. Mekonidin $C_{21}H_{23}NO_4$
10. Lanthopin $C_{23}H_{25}NO_4$
11. Protopin $C_{20}H_{19}NO_5$
12. Papaveramin $C_{21}H_{21}NO_5$
13. Cryptopin $C_{21}H_{23}NO_5$
14. Rhoeadin $C_{21}H_{21}NO_6$
15. Narkotin $C_{22}H_{23}NO_7$
16. Oxynarkotin $C_{22}H_{23}NO_8$
17. Narceïn $C_{23}H_{27}NO_8$
18. Pseudomorphin $C_{34}H_{36}N_2O_6$
19. Tritopin $C_{42}H_{34}N_2O_7$
20. Gnoskopin $C_{34}H_{36}N_2O_{11}$.

Hiezu kämen noch *Xanthalin*, $C_{37}H_{36}N_2O_9$, und *Laudanidin*, $C_{20}H_{25}NO_4$ (isomer mit Codamin), welche in neuester Zeit aufgefunden wurden, aber noch wenig bekannt sind.

Nur die 6 folgenden Alkaloïde kommen in erheblicher Menge im Opium vor und auch nur diese sind deshalb genauer untersucht; durchschnittlich enthält nämlich Opium an: Morphin 10 %, Narcotin 6%, Papaverin 1%, Codeïn 0.5 %, Thebaïn 0·3 %, Narceïn 0·2 %.

Morphin krystallisirt mit 1 Molecül Wasser in Nadeln oder kurzen rhombischen Prismen, welche bei 100° C. ihr Krystallwasser verlieren, bei langsamer Steigerung der Temperatur bei 230° C. schmelzen, höher erhitzt, sich zersetzen.

Es ist in Wasser schwer löslich und zwar erfordert 1 Theil bei 15° C. 5000 Thl., bei 100° C. 500 Thl. zur Lösung. Die wässerige Lösung reagiert alkalisch, schmeckt bitter, dreht die Polarisationsebene nach links und wirkt heftig giftig. In Aether, Essigäther, Benzol ist krystallisirtes Morphin sehr schwer löslich, da 1 Thl. an Aether 1250 Thl., an Essigäther 1665 Thl. zur Lösung bedarf. Das beste Lösungsmittel ist absoluter Alkohol, von dem für 1 Thl. Morphin in der Kälte 50 Thl., in der Siedehitze 13 Thl. erforderlich sind. Kali- oder Natronlauge, sowie Kalkwasser lösen es leicht auf, Aetzammoniak hingegen nur wenig.

Morphin wirkt reducirend. Gold- oder Silbersalze, Jodsäure, Fröhde's Reagens*) werden schon in der Kälte reducirt. Alkalische Lösungen verändern sich bald an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff. Bei diesen Vorgängen bildet sich ein ungiftiges, in Alkalien lösliches Alkaloïd, Oxymorphin, Oxydimorphin oder Dehydromorphin genannt, welches nach Hesse mit dem im Opium vorkommenden Pseudomorphin identisch ist, nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Morphin.}}{2\ C_{17}H_{19}NO_3} + O = H_2O + \underset{\text{Pseudomorphin.}}{C_{34}H_{36}N_2O_6}$$

Diese Reactionen werden zur Erkennung des Morphiums benützt. Es ist jedoch dabei zu bedenken, dass sie nicht charakteristisch sind, da es sehr viele andere Substanzen gibt, welche ebenfalls diese Reductionserscheinungen bewirken können.

---

*) Vide Pharm. u. Toxikologie pag. 644.

Morphin gibt mit den meisten Säuren gut krystallisirende Salze, dabei neutralisirt es nur ein Molecül einer einbasischen Säure. Die meisten Salze sind in Wasser und Alkohol löslich, in Aether und Chloroform aber unlöslich.

Das gebräuchlichste Salz ist das salzsaure.

Morphinhydrochlorid, $C_{17}H_{19}NO_3 . HCl + 3 H_2O$, wird durch Neutralisiren von in heissem Wasser suspendirtem Morphin mit Salzsäure dargestellt. Es bildet weisse, seidenglänzende Krystallnadeln — mitunter kommt es auch in würfelförmigen krystallinischen Stücken in den Handel — die an der Luft nicht verwittern, neutral reagiren und sehr bitter schmecken. Das Salz enthält 3 Molecüle i. e. 14·38 % Krystallwasser, das bei 100° vollständig entweicht. Zur Lösung bedarf es die 25-fache Menge Wasser oder 50 Theile Weingeist.

Reines, narcotinfreies Morphinhydrochlorid löst sich in concentrirter Schwefelsäure farblos, die wässerige, mit Essigsäure angesäuerte Lösung gibt mit Gerbsäure keine Trübung.

Die Lösung dieses Salzes gibt mit Alkalicarbonaten einen krystallinischen Niederschlag, der sich an der Luft nicht färbt und mit Chloroform geschüttelt, diesem keine violette Färbung ertheilt. Bei einem Gehalt an Apomorphin würde der Niederschlag allmälig grün und Chloroform violett gefärbt werden.

Morphinsulfat, $(C_{17}H_{19}NO_3)_2 . H_2SO_4 + 5 H_2O$, bildet weisse Krystallnadeln, die sich in Wasser nur wenig reichlicher lösen als das Hydrochlorid. Das lufttrockene Salz enthält seiner Zusammensetzung nach fast ebensoviel Morphin als das Hydrochlorid, nämlich 75·2 %.

Morphinacetat, $C_{17}H_{19}NO_3C_2H_4O_2 + 3 H_2O$, ist ein weisses, mitunter gelbliches, krystallinisches Pulver, welches an der Luft allmälig Essigsäure abgibt, deshalb darnach riecht und nach längerem Aufbewahren seine vollständige Löslichkeit verliert.

Reactionen zur Erkennung von Morphin.

Bringt man einige Tropfen säurefreier Eisenchloridlösung zu festem Morphin oder Morphinchlorhydrat, so stellt sich eine blaue bis blaugrüne Färbung ein.

Beim Befeuchten mit Salpetersäure färben sich Morphinsalze und freies Morphin blutroth. Diese Reaction ist jedoch keine specielle, da andere Opiumalkaloïde und auch Brucin mit Salpetersäure ähnliche Färbungen annehmen.

Noch andere empfindliche Reactionen beruhen auf der Ueberführung von Morphin in Apomorphin. Erhitzt man nämlich eine Lösung von Morphin in concentrirter Schwefelsäure auf 100—150° und giesst nach dem Erkalten einen Tropfen Salpetersäure hinzu, so entsteht eine dunkelviolette Färbung.

Uebergiesst man in einer Eprouvette Morphin mit concentrirter Salzsäure und einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure und kocht bis die Flüssigkeit eine rothgelbe Farbe annimmt, so entsteht beim Uebersättigen mit Sodalösung eine Trübung, die sich auf Zusatz einiger Tropfen Jod-Jodkaliumlösung grün färbt und nach dem Schütteln mit Aether beim Stehen die wässerige Schichte grün, die ätherische Lösung roth gefärbt erscheinen lässt. Diese Reaction kommt ausser dem Morphin nur noch dem Codeïn und selbstverständlich auch dem Apomorphin zu.

Quantitative Bestimmung des Morphins im Opium und Opiumextract.

Da Opium und Opiumextracte von sehr verschiedenem Morphingehalte in den Handel kommen, ist von verschiedenen Pharmacopoeen ein Minimalgehalt an Morphin (nach dem Arzneibuche und nach der österreichischen Pharmacopoe 10 %) vorgeschrieben und eine Methode zur Prüfung des Opiums auf den Morphingehalt angegeben. Diese Methoden führen zur Abscheidung eines zwar nicht absolut reinen, jedoch von anderen Opiumalkaloïden möglichst freien Morphins, wie solches erhalten wird, wenn man die wässerige Lösung des Opiums mit Ammon übersättigt und das ausgeschiedene Morphin durch Schütteln mit Aether oder nach DIETERICH besser Essigäther von den Nebenalkaloïden befreit.

So schreibt die österreichische Pharmacopoe vor: 8 Gramme Opiumpulver werden durch zwölf Stunden unter zeitweisem Umschütteln mit 80 *g* destillirtem Wasser macerirt und filtrirt. 42½ Gramm des Filtrates sind mit 12 *g* concentrirtem Weingeist, 10 *g* Aether und 2 *g* Aetzammoniak zu vermischen und im verschlossenen Gefässe unter öfterem Umschütteln bei 10—15° durch einen Tag hinzustellen. Dann wird der Inhalt des Gefässes auf ein kleines Filter gebracht. (Mitunter scheidet sich das Morphin auch dann noch nicht ab, durch Einwerfen eines unwägbaren Morphinkrystalles kann es sicher zur Krystallisation gebracht werden). Nach dem Abfliessen der Flüssigkeit werden die auf dem Filter gebliebenen Morphinkrystalle mit einer Mischung von je 2 *g* verdünntem Weingeist, Aether und destillirtem Wasser zweimal gewaschen und auf dem Filter bei 100° getrocknet. Das Gewicht der Krystalle betrage nicht weniger als 0·4 *g*. Dieses Morphin muss mit 100 Thl.

Kalkwasser geschüttelt eine gelbliche Lösung geben, welche sich mit Chlorwasser braunroth, mit Eisenchlorid blau oder grün färbt.

Extractum opii soll nach österreichischer Pharmakopoe 17 % Morphin enthalten und wird darauf geprüft, indem man 3 *g* Extract mit 42 *g* destillirtem Wasser vermischt und von der filtrirten Lösung 30 *g*, i. e. $^2/_3$ der Gesammtflüssigkeit mit einer Mischung von je 10 *g* Weingeist und Aether und 2 *g* Aetzammoniak vermischt und wie bei Opium angegeben weiter verfährt. Das Minimalgewicht des bei 100° getrockneten Morphins soll 0·34 *g* betragen; es entspricht dies, da nur $^2/_3$ der Lösung zur Verwendung kamen, 0·51 *g* Morphin auf 3 *g* Extract, i. e. 17 % Morphin.

Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 140—150° geht Morphin unter Abspaltung von Wasser in eine neue Base, Apomorphin genannt, über,

Apomorphin, $C_{17}H_{17}NO_2$ wurde von MATTHIESEN und WRIGHT im Jahre 1869 entdeckt; es bildet sich aus Morphin nicht nur durch die Einwirkung von concentrirter Salzsäure, sondern auch durch Erhitzen mit concentrirter Chlorzinklösung, und endlich, wenn man eine Auflösung von Morphin in concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur einen Tag hindurch stehen lässt, oder $^1/_2$ Stunde lang auf 100° erwärmt.

Es ist eine amorphe Base, die sich schwer in Wasser, aber leicht in Alkohol, Aether und Chloroform löst. An der Luft verändert sich Apomorphin, wahrscheinlich durch Aufnahme von Sauerstoff sehr rasch; färbt sich dabei grün und löst sich dann in Aether mit purpurrother, in Chloroform mit violetter Farbe.

Die grüne Färbung der wässerigen Lösung, die purpurrothe Farbe der ätherischen Lösung bieten charakteristische Reactionen zur Erkennung von Apomorphin, das zudem noch andere empfindliche, aber weniger charakteristische Reactionen gibt. So z. B. mit Eisenchlorid, wodurch Apomorphinlösungen zunächst rosenroth, dann violett, endlich schwarz gefärbt werden. In concentrirter Salpetersäure löst sich Apomorphin mit violetter Farbe.

Mit Salzsäure gibt Apomorphin ein krystallisirendes Salz, das als Apomorphinum hydrochloricum arzneiliche Verwendung findet. Selbst das Salz verändert sich, wenn auch viel langsamer als die freie Base, unter Grünfärbung an der Luft. Die wässerige Lösung hält sich längere Zeit farblos, wenn sie mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert wird. Ist die Zersetzung des trockenen Salzes durch lange Aufbewahrung schon zu weit vorgeschritten, so nimmt Aether, wenn er damit geschüttelt wird, eine rothe Färbung an. (Prüfung der noch hinreichenden Güte des Präparates nach dem Arzneibuch für das Deutsche Reich.)

Codeïn, $C_{18}H_{21}NO_3$, wurde von ROBIQUET (1832) entdeckt. Es ist ein Methyläther des Morphins. Diese nahe Beziehung zum Morphin haben (1869) MATHIESSEN und WRIGHT erkannt, als sie die Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf Codeïn studirten, sie fanden dabei, dass sich Codeïn in Chlormethyl und Apomorphin spaltet:

$$C_{18}H_{21}NO_3 + HCl = H_2O + CH_3Cl + C_{17}H_{17}NO_2.$$

Später gelang es GRIMAUX auf ähnliche Art, wie man aus Phenolen durch Behandeln mit Aetzkali und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung Anisole bildet, Morphin durch Erwärmen mit Jodmethyl und methylalkoholischem Kali in Codeïn überzuführen.

Codeïn ist somit, wie der analytische und synthetische Beweis ergab, ein Methyläther des Morphins.

Dieses Alkaloïd wird aus dem Opium isolirt, indem man die bei der Morphindarstellung gewonnenen Chloride — vide Morphium Bd. Pharmakologie p. 636 — mit Ammon versetzt und dadurch das Morphin abscheidet, während das Codeïn in Lösung beibt und erst beim Eindampfen neben Chlorammonium als salzsaures Codeïn auskrystallisirt. Aus dem salzsauren Codeïn wird durch Kalilauge freies Codeïn abgeschieden und dieses durch Umkrystallisiren aus Aether, endlich aus Wasser gereinigt.

Codeïn bildet, aus Wasser oder wasserhältigem Aether krystallisirt, rhombische Octaëder, welche 1 Molecül Krystallwasser enthalten und an trockener

Luft verwittern, sie schmecken bitter. Es löst sich (Unterschied von Morphin) in 80 Thln. kalten Wassers und in Aether leicht auf. In Alkohol, Chloroform und Benzol ist es ebenfalls leicht löslich. Kali- und Natronlauge fällen Codeïn aus dessen Salzen aus, im Ueberschusse dieser Laugen ist es unlöslich.

Reactionen zur Erkennung von Codeïn. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte farblos, beim Erwärmen, namentlich nach Zugabe von einem Tropfen concentrirter Eisenchloridlösung, tritt eine blaue Färbung ein. Gegen Salpetersäure verhält sich Codeïn fast so wie Morphin, nur ist bei ersterem die Färbung mehr braunroth.

Mit dem Morphin hat es die auf der Apomorphinbildung beruhenden Reactionen gemein.

Codeïn und dessen Salze geben mit Eisenchlorid keine Blaufärbung, sie reduciren Jodsäure nicht. (Unterscheidung von Morphin.)

Von den Codeïnsalzen, die meist gut krystallisiren, eignet sich besonders das phosphorsaure Codeïn, weil es leicht löslich ist, zur arzneilichen Verwendung, es scheidet sich auf Zusatz von Weingeist zu einer gesättigten Lösung von Codeïn in Phosphorsäure in Krystallen von der Zusammensetzung $C_{18}H_{21}NO_3 . H_3PO_4 + 1^1/_2 H_2O$ ab. Das Salz enthält somit 70·5 % Codeïn.

Thebaïn, $C_{19}H_{21}NO_3$, wurde von Thiboumery aus dem Opium isoliert, von Pelletier, Anderson, Hesse, Roser und Howard, Freund eingehend untersucht.

Es krystallisirt aus verdünntem, heissem Alkohol in farblosen Blättchen, die sich in kaltem Wasser sehr schwer, leicht hingegen in Alkohol und Chloroform lösen.

Dieses heftig giftige Alkaloïd ist fast geschmacklos. Charakteristisch ist die Eigenschaft, dass es sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe löst.

Morphin, Codeïn und Thebaïn stehen zu einander im Vergleiche mit den anderen Opiumalkaloïden am nächsten, schon ihre empirischen Formeln lassen den nahen Zusammenhang erkennen, nochmehr jedoch beweisen die Ergebnisse der allerdings noch nicht abgeschlossenen Untersuchung über die Constitution ihre nahe Verwandtschaft.

Codeïn ist, wie vorher erwähnt, der Methyäther des Morphins, Thebaïn andererseits hat nach den jüngst von Freund ausgeführten Untersuchungen eine dem Morphin analoge Constitution.

Bezüglich der Constitution des Morphins sind folgende Beobachtungen massgebend.

Morpbin bildet bei der Behandlung mit Acetyl- und Benzoylchlorid Diacetyl- und Dibenzoylmorphin. Von den drei Sauerstoffatomen der Morphinformel fungiren also nur zwei als Hydroxyle. Eines der beiden zeigt die Eigenschaften eines Phenolhydroxyls, — die Eisenreaction des Morphins, die Bildung eines Monomethyläthers (Codeïn), die Löslichkeit in überschüssigem Alkali unter Bildung salzähnlicher Verbindungen weisen darauf hin, — das zweite Hydroxyl hat blos die Fähigkeit mit Säureanhydriden oder Säurechloriden zu reagiren; es ist alkoholischer Natur.

Codeïn, das Methylmorphin, enthält statt des Phenolhydroxyls Methoxyl; es zeigt daher keine Eisenreaction, löst sich nicht im überschüssigen Alkali und enthält nur noch das zweite in Morphin vorhandene Alkoholhydroxyl, es gibt mit Acetylchlorid nur mehr ein Monoacetylderivat.

Thebaïn endlich reagirt gegen Essigsäureanhydrid nicht, es enthält, wie die Spaltung mit Jodwasserstoff ergeben hat, statt der Hydroxyle zwei Methoxyle.

Diese drei Alkaloïde stehen also in dem durch folgende Formeln ausgedrückten Zusammenhange:

$$\begin{matrix} {}^{HO}_{HO}\!>C_{17}H_{17}NO, & {}^{CH_3O}_{HO}\!>C_{17}H_{17}NO, & {}^{CH_3O}_{CH_3O}\!>C_{17}H_{15}NO. \\ \text{Morphin.} & \text{Codeïn.} & \text{Thebaïn.} \end{matrix}$$

Das dritte Sauerstoffatom der Formeln dieser Alkaloïde verhält sich bei allen Processen indifferent und ist deshalb wahrscheinlich ätherartig gebunden.

Das Stickstoffatom verleiht den drei Alkaloïden den gleichartigen basischen Charakter; Morphin, Codeïn und Thebaïn verbinden sich nämlich mit einem Molecül Jodmethyl und geben dann mit Silberoxyd behandelt Ammoniumhydrate, sie sind demnach tertiäre Basen.

Die aus Morphin und Codeïn dabei gewonnenen Ammoniumbasen zeigen jedoch nicht das nach der HOFMANN'schen Regel typische Verhalten, wornach quaternäre Basen, wie im folgenden Beispiele:

$$(C_2H_5)_4NOH = (C_2H_5)_3N + H_2O + C_2H_4,$$

beim Erhitzen zerlegt werden in ein tertiäres Amin, Wasser und einen Kohlenwasserstoff, sondern sie geben schon beim Kochen mit Laugen unter Austritt von Wasser eine neue tertiäre Base nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Codeïnmethylhydrat.}}{C_{17}H_{17}O(OH)(OCH_3) \equiv N(CH_3)(OH)} = H_2O + \underset{\text{Codomethin.}}{C_{17}H_{16}O(OH)(OCH_3){=}NCH_3}$$

Codomethin — nach HESSE Methylmorphimetin — ist eine tertiäre Base, sie verbindet sich nochmals mit Jodmethyl zu einem Ammoniumjodid, dessen Hydrat sich beim Erhitzen auf 130° nun nach der HOFMANN'schen Regel zersetzt, vermuthlich nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Codomethinmethylhydroxyd.}}{C_{17}H_{16}O(OH)(OCH_3){=}NCH_3OH} = \underset{\text{Trimethylamin.}}{N(CH_3)_3} + 2\,CH_3OH + \underset{\text{Phenanthrenderivat.}}{C_{14}H_7O(OCH_3}$$

Die Bildung von Trimethylamin ist nur dadurch erklärbar, dass schon im Codomethinmethylhydroxyd drei Methylgruppen an das Stickstoffatom geknüpft sind, da jedoch bei der Bildung dieser Base aus Codeïn nur zwei Methylgruppen addirt wurden, so muss schon im Codeïn selbst und dann gewiss auch im Morphin das Stickstoffatom mit einer Methylgruppe verbunden sein.

Der Umstand, dass nicht schon das Codeïnmethylhydrat sich nach der HOFMANN'schen Regel der vollständigen Methylirung spaltete, spricht dafür, dass das Stickstoffatom im Codeïn und Morphin als Glied eines ringförmig verketteten Atomcomplexes enthalten ist.

Zur weiteren Aufklärung der Constitution dieser Alkaloïde geben die durch von GERICHTEN und SCHRÖTTER nachgewiesene Entstehung von Phenanthren bei der Destillation von Morphin mit Zinkstaub, die Bildung eines Phenanthrenderivates bei obiger Spaltung von Codomethinmethylhydroxyd, ferner die von v. GERICHTEN und O. FISCHER bei der Einwirkung von Silberacetat und Essigsäureanhydrid auf Diacetylmorphinmethyljodid beobachtete Spaltung in ein Amin, Jodsilber, Essigsäure und Diacetyldioxyphenanthren, einen sicheren Aufschluss, dass das Morphin einen Phenanthrenkern enthält.

Noch näheren Einblick in die Constitution des Morphins verleihen die von KNORR aufgefundenen Zersetzungsproducte. So fand KNORR, dass das Codomethinacetat mit Essigsäureanhydrid glatt in β-Oxäthyldimethylamin und Acetylmethyldioxyphenanthren gespalten wird, wie folgende Gleichung angibt:

$$\underset{\text{Codomethinacetat.}}{C_{16}H_{13}O(OCH_3)(OCOCH_3)N(CH_3)_2} = \underset{\beta\text{-Oxäthyldimethylamin.}}{(OH)CH_2{-}CH_2N(CH_3)_2} + \underset{\text{Acetylmethyldioxyphenanthren.}}{C_{14}H_8(OCH_3)(OCOCH_3)}$$

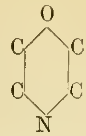
β-Oxäthyldimethylamin steht im nahen Zusammenhange mit dem Cholin, in das es durch Methylirung übergeht.

Ferner liefert nach KNORR das Codomethin durch die Einwirkung von Chlorwasserstoffgas bei 180° neben Chloroform und einem nicht näher untersuchten basischen Producte ein Dioxyphenanthren:

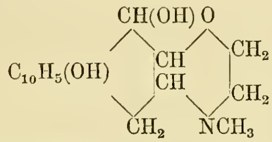
$$\underset{\text{Codomethin.}}{C_{16}H_{13}O(OCH_3)(OH)N(CH_3)_2} + 2\,HCl = \underset{\text{Dioxyphenanthren.}}{C_{14}H_8(OH)_2} + CH_3Cl + H_2O + ClC_2H_4N(CH_3)_2$$

Diese Spaltungen führen nach KNORR zu dem Schlusse, dass im Morphin das Oxäthylmethylamin mittels des Sauerstoff- und Stickstoffatomes an ein

hydrirtes Dioxyphenanthren gebunden ist, so zwar, dass zwischen zwei Kohlenstoffatomen des Dioxyphenanthrens und dem Reste des Oxäthylmethylamins ein „Oxazinring“ der Art



besteht. Knorr stellt daher für das Morphin folgende Constitutionsformel auf:



Morphin.

Die Formel ist bezüglich der Art der Anknüpfung des Phenanthrenrestes $C_{10}H_5OH$ und der Stellung der Hydroxyle innerhalb des hydrirten Phenanthrens noch nicht sichergestellt.

Gegen diese Knorr'sche Constitutionsformel des Morphins verstösst keine der bisher über die Constitution des Morphins aufgefnndenen Thatsachen, denn auch die von Skraup und Wiegmann nachgewiesene Bildung von Aethylmethylamin bei der directen Spaltung von Morphin durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 180°, kann, falls dabei — etwa durch den Uebergang des hydrirten Phenanthrenrestes in ein normales Phenanthrenderivat — eine Reduction stattfindet, mit der Annahme des Oxazinringes in Einklang gebracht werden. Thatsächlich fand Skraup, dass nur die Hälfte des Morphins Aethylamin abspaltet, während ein anderer Theil blos oxydirt wird.

Wesentlich verschieden von den drei vorigen Opiumalkaloïden sind die noch in erheblicher Menge im Opium vorhandenen übrigen drei Alkaloïde, das Narcotin, Papaverin und Narceïn. Sie zeigen bezüglich ihrer Eigenschaften und ihrer Constitution eine solche Aehnlichkeit unter einander, wie die vorher erwähnten drei Alkaloïde; sie sind tertiäre Basen, physiologisch wenig wirksam, in Bezug auf ihre Affinität zu Säuren nur schwach, ihre Salze mit schwachen Säuren werden durch Wasser zersetzt, essigsaures Natron scheidet sie daher aus ihren wässerigen Lösungen als freie Basen ab.

Papaverin, $C_{20}H_{21}NO_4$, wurde von Merck im Opium entdeckt und von Guido Goldschmiedt bezüglich der Constitution vollständig erforscht; es krystallisirt in rhombischen Prismen, die bei 147° schmelzen, in Wasser fast unlöslich, in kaltem Alkohol und Aether schwer löslich sind, sich aber in heissem Alkohol, Chloroform und Benzol leicht lösen. Papaverin reagirt nicht alkalisch und ist optisch inactiv. Durch Laugen wird es aus seinen Salzlösungen gefällt und im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht wieder gelöst.

Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure in der Kälte farblos, in der Wärme mit dunkelvioletter Farbe. Mit concentrirter Salpetersäure färbt es sich dunkelroth. Chlorwasser löst es mit grünlichgelber Farbe, die auf Zusatz von Ammon in eine tief rothbraune, endlich schwarzbraune Färbung übergeht.

Narcotin, $C_{22}H_{23}NO_7$, wurde von Robiquet isolirt; die Arbeiten von Wöhler, Gerichten und Anderer trugen zur Aufklärung der Constitution bei, die endlich Roser vollständig klarlegte. Es krystallisirt in rhombischen Prismen, die bei 173° schmelzen und in Wasser unlöslich sind. Neutrale Narcotinlösungen drehen die Ebene des polarisirten Lichtes nach links, saure nach rechts. Laugen fällen Narcotin aus den Lösungen seiner Salze aus, im Ueberschuss zugesetzt, bewirken sie keine Lösung.

Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelbgrüner Farbe, die Färbung geht allmälig, schneller beim Erwärmen, in eine rothgelbe, endlich carminrothe über.

Narceïn, $C_{23}H_{27}NO_8 + 3H_2O$, wurde von Pelletier im Opium aufgefunden. Roser erhielt aus dem Jodmethylat des Narcotins durch Kalilauge nach folgendem Process:

$$C_{22}H_{23}NO_7 . CH_3J + KOH = KJ + C_{23}H_{27}NO_8$$

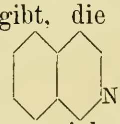
eine Base, die sich qualitativ nicht vom Narceïn unterschied und quantitativ nur einen Mehrgehalt von 1 Molecül Wasser gegenüber der damals giltigen Formel des Narceïns ($C_{23}H_{29}NO_9$) erkennen liess. Da zudem sich diese Base physiologisch unwirksam erwies, so schien sie mit Narceïn nicht identisch zu sein und wurde deshalb von Roser als Pseudonarceïn bezeichnet. Spätere Untersuchungen von Freund ergaben jedoch, dass dem Narceïn auch die Formel $C_{22}H_{27}NO_8$ zukomme, ferner führten neue physiologische Prüfungen des Narceïns zur Erkenntnis, dass es im reinen Zustande durchaus nicht toxisch wirkt. Es blieb somit kein Unterschied zwischen dem natürlichen Narceïn und dem aus Narcotin dargestellten Pseudonarceïn. Eine nochmalige Vergleichung von Pseudonarceïn, die Freund in Bezug auf eine grosse Anzahl von Derivaten beider Basen durchführte, lässt an der Identität beider Substanzen nicht mehr zweifeln.

Narceïn krystallisirt in feinen Nadeln, die 3 Molecüle Krystallwasser enthalten und bei 170° schmelzen; im vollständig trockenen Zustande schmilzt es schon bei 140—145°. Es ist im kalten Wasser wenig, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether fast unlöslich. Gegen das polarisirte Licht verhält sich Narceïn inactiv.

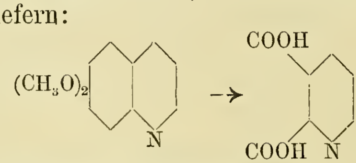
In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit braunrother Farbe, die beim Erwärmen in violett übergeht. Mit wässeriger Jodlösung färbt es sich blau. Die Lösung in Chlorwasser wird durch Ammoniak roth.

Die Constitution dieser drei Alkaloïde ist trotz ihrer complicirten Zusammensetzung schon vollständig aufgeklärt.

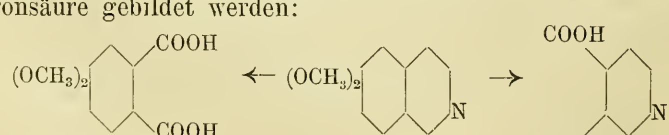
Vorerst wurde die Constitution des Papaverins durch Guido Goldschmiedt erkannt, dessen musterhafte Forschungen, die sich auf die mannigfachsten Zersetzungsproducte erstreckten, den unwiderlegbaren Beweis lieferten, dass im Papaverin ein Derivat des Isochinolins vorliegt. Es war diese Erkenntnis umso werthvoller als hiedurch zum erstenmal der experimentelle Beweis geliefert wurde, dass es Alkaloïde gibt, die sich vom Isochinolin ableiten.

Zur Annahme eines Isochinolinringes  wurde Goldschmiedt durch die Resultate der Oxydation von Papaverinbenzylchlorid geführt. Zur Controle dieser Annahme untersuchte Goldschmiedt die Producte der Oxydation von Dimethoxylchinolin, einer Verbindung, die er vorher aus dem Papaveraldin dargestellt hatte.

Wäre diese Verbindung ein Chinolinderivat, so müsste sie bei der Oxydation, wie vom Chinolin bekannt war, unter Zersetzung des aromatischen Theiles Chinolinsäure liefern:



Bei einem Isochinolinderivat hingegen müssten, zufolge den bei der Oxydation von Isochinolin beobachteten Resultaten, wonach neben Phtalsäure auch Cinchomeronsäure entsteht, einerseits unter Zersetzung des Pyridinringes eine Dimethoxylphtalsäure, andererseits unter Zerstörung des aromatischen Theiles Cinchomeronsäure gebildet werden:

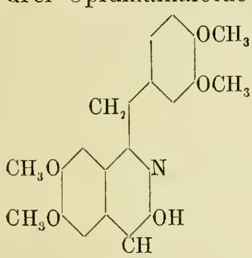


Dimethoxylphtalsäure. Dimethoxylisochinolin. Cinchomeronsäure.

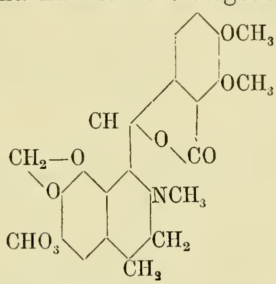
Thatsächlich wies nun Goldschmiedt bei dieser Oxydation Cinchomeronsäure und Dimethoxylphtalsäure (von ihm später Metahemipinsäure genannt) nach. Es war hiedurch der sichere Nachweis geliefert, dass das aus Papaveraldin gewonnene Dimethoxychinolin ein Dimethoxylisochinolin ist. Da nun diese Verbindung leicht aus Papaverin dargestellt werden kann, so folgt, dass im Papaverin selbst ein Isochinolinkern enthalten ist.

Es würde zu weit führen, die vielen Argumente anzugeben, welche Goldschmiedt zur Sicherstellung der vollständigen Constitutionsformel des Papaverins ins Feld führte.

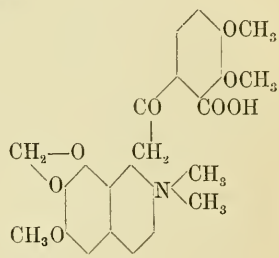
Ein Vergleich seiner Papaverinformel mit der später von Roser für das Narcotin und in letzter Zeit von Freund für das Narceïn bewiesenen Constitutionsformel lässt die Verwandtschaft dieser drei Alkaloide erkennen, an die sich in Bezug auf ihre Constitution nach den Untersuchungen von Perkin das Berberin und wie Freund bewiesen hat, das Hydrastin, zwei Alkaloïde, die nicht im Opium vorkommen, eng anschliessen. Die Constitutionsformeln der drei Opiumalkaloïde sind nämlich die folgenden:



Papaverin.



Narcotin.



Narceïn.

K. BRUNNER.

Quebracho-Alkaloïde.

Gegenwärtig versteht man unter Quebracho schlechtweg stets die Rinde von Aspidosperma Quebracho. Diese Rinde enthält, vorwiegend an Gerbsäure gebunden, folgende 6 Alkaloïde: Aspidospermin, Aspidospermatin, Aspidosamin, Quebrachin, Hypoquebrachin, Quebrachamin. Die Gesammtmenge der Alkaloïde beträgt 0·3—1·4%. Die Schwankungen an dem Alkaloïdgehalt stehen im Zusammenhange mit dem Alter der Rinde. Junge Rinden sind nämlich an Alkaloïden reicher als die älteren. Mitunter fehlen einige der sechs genannten Alkaloïde vollständig.

Nach Hesse lassen sich die Alkaloïde auf folgende Art aus der Rinde gewinnen und von einander trennen.

Die zerkleinerte Rinde wird mit Alkohol ausgekocht, die Lösung durch Erwärmen vom Alkohol befreit, der Rückstand mit Natronlauge übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten der ätherischen Lösungen hinterbleiben die Alkaloïde als bräunlicher Rückstand. Zur Reinigung werden sie in verdünnter warmer Schwefelsäure gelöst, von harzartigen Stoffen durch Filtration befreit und aus der klaren Lösung mit überschüssiger Natronlauge gefällt. Das Alkaloïdgemisch wird in wenig kochendem Alkohol gelöst. Die Lösung scheidet beim Erkalten ein krystallinisches Gemenge von Aspidospermin, Quebrachin und Quebrachamin aus, während Aspidospermatin, Hypoquebrachin und Aspidosamin in der alkoholischen Mutterlauge bleiben.

Zur Trennung der ersteren drei Alkaloïde werden sie in Alkohol gelöst und mit ungefähr dem zehnten Theile Salzsäure versetzt. Beim Verdunsten dieser Lösung krystallisirt Quebrachinhydrochlorid aus, während Aspidospermin und Quebrachamin gelöst bleiben. Letztere werden mit Ammoniak ausgefällt und mit kochendem Alkohol gelöst. Aspidospermin krystallisirt aus, während Quebrachamin gelöst bleibt. Beim vollständigen Verdunsten der alkoholischen Mutterlauge scheidet sich letzteres amorph ab, wird aber nach abermaliger Aufnahme mit wenig heissem Alkohol, durch Zusatz von heissem Wasser bis zur beginnenden Trübung in prächtigen Krystallen erhalten.

Zur Trennung von Aspidosamin, Aspidospermatin und Hypoquebrachin wird die alkoholische Mutterlauge verdunstet, der Rückstand mit Essigsäure aufgenommen und die

Lösung zur Fällung der Alkaloïde mit Natriumbicarbonat versetzt. Die neuerdings durch Essigsäure bewirkte Lösung wird zur Abscheidung von Aspidosamin nach und nach, so lange noch ein flockiger Niederschlag entsteht, mit wenig Ammoniak versetzt. Aus der vom Aspidosamin abfiltrirten Lösung wird Aspidospermatin und Hypoquebrachin mit Natronlauge gefällt. Durch Kochen mit Ligroin werden beide getrennt, indem Hypoquebrachin ungelöst bleibt, während sich Aspidospermatin erst beim Erkalten der Ligroinlösung neben amorphen Substanzen krystallisirt ausscheidet; es wird von diesen mechanisch getrennt und nach dem Abspülen mit wenig kaltem Alkohol neuerdings aus kochendem Ligroin unkrystallisirt.

Quebrachin, Aspidosamin und Aspidospermin sind wegen ihrer Wirksamkeit die wichtigsten der 6 Alkaloïde.

Quebrachin, $C_{21}H_{26}N_2O_3$. Um dieses Alkaloïd rein zu erhalten, wird zunächst das bei obiger Trennung der Alkaloïde abgeschiedene Chlorhydrat wiederholt aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Aus dem Salz wird mit Soda das Alkaloïd abgeschieden, welches durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol vollkommen rein erhalten wird.

Das Quebrachin krystallisirt in farblosen Nadeln, die sich im Sonnenlichte nach Wochen gelb färben. Es löst sich wenig in Aether, Ligroin und kaltem Alkohol, leicht hingegen in Chloroform und kochendem Alkohol.

In kaltem Wasser ist es fast unlöslich. Die alkoholische Lösung reagirt stark alkalisch, schmeckt intensiv bitter und dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts.

Charakteristisch für das Alkaloïd ist die Eigenschaft, mit den meisten Säuren krystallisirende Salze zu bilden. Zur Erkennung dienen neben dem Schmelzpunkt, der bei 214—216° C. liegt, noch folgende qualitative Reactionen: Concentrirte Schwefelsäure bewirkt Anfangs eine nahezu farblose Lösung, die bald bläulich wird, ein Zusatz von Bleisuperoxyd oder Kaliumbichromat verursacht alsbald eine intensiv blaue Färbung dieser Lösung. Ueberchlorsäure lässt es Anfangs farblos, beim Erwärmen aber stellt sich eine gelbe Färbung ein.

Aspidosamin, $C_{22}H_{28}N_2O_2$. Das durch Fällung mit Ammoniak bei obiger Trennung erhaltene Product wird durch wiederholte Fällung mit Ammoniak aus essigsaurer Lösung rein erhalten. Beim Trocknen an der Luft färbt sich das Alkaloïd gelblich, bisweilen, namentlich am Licht auch röthlich. Es schmilzt bei 100°, löst sich leicht in Aether, Chloroform, Alkohol und Benzin. Beim Verdunsten dieser Lösungsmittel bleibt es amorph zurück. Concentrirte Schwefelsäure löst das Alkaloïd mit bläulicher Farbe. Durch einen Zusatz von Kaliumbichromat wird diese Lösung alsbald dunkelblau. Die Lösung in Ueberchlorsäure färbt sich beim Kochen fuchsinroth.

Aspidospermin, $C_{22}H_{30}N_2O_2$, krystallisirt in farblosen zugespitzten Prismen oder dünnen Nadeln, die sich auch nach Monaten am Licht nicht färben. Es schmilzt bei 205° unter theilweiser Sublimation. In absolutem Alkohol und Chloroform löst es sich leicht, in Aether und Ligroin nur schwer. Es ist eine schwache Base. Die alkoholische Lösung bläut rothes Lakmuspapier nicht, den Salzlösungen entzieht Aether und Chloroform beim Schütteln das freie Alkaloïd. Mit Ueberchlorsäure gibt es nach dem Erwärmen eine fuchsinrothe Lösung. Concentrirte Schwefelsäure bewirkt eine farblose Lösung, die auf Zusatz von Kaliumbichromat sich braunroth färbt. Es dreht die Polarisationsebene nach links.

Ueber die Constitution dieser Alkaloïde ist noch nichts bekannt. Schon ihr Vorkommen im Genus Aspidosperma, welches in naher Beziehung zum Genus Strychnos steht, sowie ihre qualitativen Reactionen weisen auf eine Verwandtschaft dieser Alkaloïde mit den Alkaloïden der Strychnosarten hin.

In der rothen Quebrachorinde (Quebracho colorado) von Loxopterygium Lorentzii ist das Akaloïd Loxopterygin ($C_{26}H_{34}N_2O_2$) enthalten; es ist amorph, bitter, leicht löslich in Weingeist und Aether, schwer in Wasser, schmilzt bei 81°.

K. BRUNNER.

Alkaloïde der Solanaceen.

Aus den Pflanzen der höchst umfangreichen Familie der Solanaceae hat man bis jetzt die folgenden Alkaloïde isolirt: Nicotin, Atropin, Belladonnin, Hyoscyamin, Hyoscin, Daturin, Atropamin, Scopolamin, Solanin, Solanein.

Nicotin nimmt unter den genannten Alkaloïden eine Sonderstellung ein, es ist ein sauerstofffreies Alkaloïd, enhält also nur die Elemente: C, H, N.

Die nach Nicotin verzeichneten 7 Alkaloïde zeigen sowohl bezüglich ihrer Eigenschaften wie ihres Vorkommens eine engere Verwandtschaft.

Aus ähnlichen Gründen lässt sich das noch wenig erkannte Solaneïn dem Solanin zuordnen, so zwar, dass die Solanaceenalkaloïde in drei Gruppen zerfallen.

I. **Nicotin,** $C_{10}H_{14}N_2$, ist in den Blättern der verschiedenen Tabaksarten wie Nicotiana tabacum, Nicotiana makrophylla, Nicotiana rustica und Nicotiana glutinosa als citronensaures und äpfelsaures Salz vorhanden. Im reinen Zustande wurde es zuerst von Posselt und Reinmann dargestellt, Melsens stellte die Formel endgiltig fest. Die heute noch nicht vollständig abgeschlossene Untersuchung über die Constitution dieses Alkaloïdes wurde durch Cahours und Etard, durch Blau und wesentlich durch A. Pinner gefördert.

Reines, frisch bereitetes Nicotin ist eine farblose, leicht bewegliche, äusserst giftige Flüssigkeit von brennendem Geschmacke und eigenthümlich narcotischem Geruche, der dem Tabaksgeruch nicht gleicht; nur unreines Nicotin besitzt den specifischen Geruch der Blätter.

Es ist schwerer als Wasser, wird bei -30^{0} noch nicht fest und siedet bei 241·5—242°. Beim Stehen in offenen Gefässen zieht es aus der Luft Feuchtigkeit an, absorbirt Sauerstoff und färbt sich rasch gelb bis braun. Es löst sich in Wasser und sehr reichlich in Alkohol, Aether und fetten Oelen, die Lösungen reagiren stark alkalisch. Das polarisirte Licht wird durch das freie Alkaloïd erheblich nach links abgelenkt.

Nicotin ist eine starke Base, sie gibt nämlich mit den stärksten Säuren neutral reagirende Salze und fällt aus den meisten Metallsalzen die freien Basen, bei der Bildung von neutralen Salzen bindet Nicotin zwei Molecüle einer einbasischen Säure. Die meisten Salze sind sehr leicht löslich und schwer krystallisirt zu erhalten.

Bei der Darstellung und dem Nachweise von Nicotin ist zu berücksichtigen, dass es sich im freien Zustande beim Abdampfen verflüchtigt und dass selbst einzelne Salze flüchtig sind.

Zur Darstellung übergiesst man zerschnittene Tabaksblätter mit kaltem Wasser, erwärmt nach eintägigem Stehenlassen mit Wasserdampf und dampft die noch heiss durch Coliren von dem Kraute getrennte Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis etwa auf ein Drittel ihres Volumens ein. Nach Zusatz von gelöschtem Kalk wird das freie Nicotin im Dampfstrome abdestillirt. Das Destillat wird mit Oxalsäure schwach angesäuert und auf dem Wasserbade zur dünnen Sirupconsistenz eingedampft. Durch Zugabe von concentrirter Kalilauge wird das rohe Nicotin grösstentheils als Oel abgeschieden, dieses wird von der wässerigen Flüssigkeit getrennt und aus letzterer das noch in Lösung gebliebene Nicotin durch Ausschütteln mit Aether gewonnen. Das rohe Nicotin wird zunächst im Wasserstoffstrome überdestillirt, das Destillat wird in Aether gelöst und daraus durch Zusatz von gepulverter Oxalsäure, das Nicotin als oxalsaures Salz in Form eines dicken Sirupes abgeschieden, dieser wird in wenig Wasser gelöst und abermals zur Abscheidung des Nicotins mit starker Kalilauge versetzt. Das hiebei ausgeschiedene Oel bringt man in einen Fractionirkolben, erhitzt unter Durchleiten von Wasserstoff zunächst einige Stunden auf 110°, um Ammoniak, Aether und Wasser vollständig zu vertreiben und destillirt endlich die reine Base zwischen 230—250° ab.

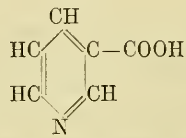
Zur Erkennung des Nicotins gibt es keine besonders empfindliche und dabei zugleich charakteristische Reaction.

Die Eigenschaft, dass es flüssig und flüchtig ist, dass es mit den meisten Metallsalzen, wie z. B. Bleiacetat, Quecksilberchlorid, Zinnchlorür und -chlorid, Zinkchlorid, Kupfersalzen, Niederschläge gibt, dient zur Erkennung. Zur Bestätigung müssen die physiologischen Wirkungen dienen. Eine charakteristische, aber wenig empfindliche Reaction ist die folgende: Fügt man zu einer ätherischen Nicotinlösung ein gleiches Volum äthe-

rischer Jodlösung, so scheidet sich ein braunrothes, allmälig krystallinisch erstarrendes Oel ab, während aus der Lösung, allerdings meist erst nach längerem Stehen, rubinrothe, im auffallenden Lichte blauschillernde Krystallnadeln — ROUSSIN'sche Krystalle — sich ausscheiden.

Endlich kann auch noch das pikrinsaure Salz zur Identificirung des Alkaloïdes dienen. Man erhält dasselbe durch Vermischen einer kalt gesättigten Lösung von Pikrinsäure mit der wässerigen Nicotinlösung in Form von gelben Krystallnädelchen, die bei 218° C. schmelzen.

Für die Erkenntnis der **Constitution** des Nicotins ist vor Allem von Wichtigkeit, dass es bei der Oxydation mit verschiedenen stärkeren Oxydationsmitteln stets und in fast berechneter Menge **Nicotinsäure** entstehen lässt. Da letzterer die Structurformel



zukommt, so folgt, dass im Nicotin wenigstens ein Pyridinkern vorhanden ist, der an jenem Kohlenstoffatom, welches zum Stickstoff in der β-Stellung steht, den übrigen Rest $C_5H_{10}N$ trägt. Für die Aufklärung des Restes $C_5H_{10}N$ ist die Zersetzung der Bromderivate des Nicotins durch Basen entscheidend geworden. Durch die Einwirkung von Brom auf Nicotin in essigsaurer Lösung entstehen, wie PINNER beobachtete zweierlei Bromderivate. Das erste ein Perbromid einer Base $C_{10}H_{10}Br_2N_2O$, von PINNER **Dibromcotinin** genannt, entsteht nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{14}N_2 + 10\ Br + H_2O = C_{10}H_{10}Br_2N_2O \,.\, HBr_3 + 5\ HBr;$$

das zweite, ein Bromhydrat der Base $C_{10}H_8Br_2N_2O_2$, **Dibromticonin**, nach der folgenden Gleichung:

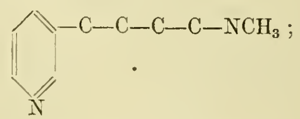
$$C_{10}H_{14}N_2 + 12\ Br + 2\ H_2O = C_{10}H_8Br_2N_2O_2 \,.\, HBr + 9\ HBr.$$

Dibromcotinin liefert bei der Zersetzung mit Basen: Methylamin, Oxalsäure und eine Verbindung der Formel C_7H_7NO, die wahrscheinlich mit dem β-Methylpyridilketon, $C_5H_4N—CO—CH_3$, identisch ist.

Aus dem Dibromticonin entstehen: Methylamin, Malonsäure, Nicotinsäure.

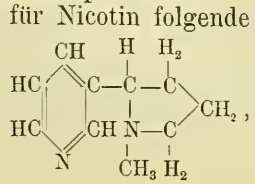
Die Abspaltung von Methylamin, welches sich bei diesen Processen in fast derselben Menge bildet, wie die theoretische Berechnung erfordert, beweist zunächst, dass das Stickstoffatom dieses Restes mit Methyl verbunden ist. Diese Folgerung wurde durch HERZIG, welcher nach seiner Methode zur Bestimmung der an Stickstoff gebundenen Methylgruppe Nicotin prüfte, direct bewiesen.

Da ferner aus Dibromcotinin neben $C_5H_4NCOCH_3$, Oxalsäure; hingegen aus Dibromticonin Nicotinsäure, C_5H_4NCOOH, und Malonsäure gebildet wird, so folgt für Nicotin die Verkettung:



Da andererseits nach allen Beobachtungen das Nicotin eine bitertiäre Base ist, so muss das mit Methyl verbundene Stickstoffatom noch mit zwei anderen Kohlenstoffatomen verknüpft sein.

PINNER stellt deshalb für Nicotin folgende Structurformel auf:



wonach das Nicotin als ein Condensationsproduct von Pyridin und Methylpyrrolidin erscheint.

II. **Atropin und dessen Nebenalkaloïde.** Aus Atropa Belladonna, Datura Stramonium, Hyoscyamus niger und Duboisia myoporoïdes wurde die Gruppe folgender, einander ähnlicher Alkaloïde isolirt:

Atropin, Hyoscyamin, Hyoscin, Belladonnin, Daturin, Atropamin, Scopolamin und Pseudohyoscyamin.

Atropin, Hyoscyamin, Hyoscin und Pseudohyoscyamin sind isomer, ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{17}H_{23}NO_3$. Belladonnin und Atropamin sind nach der Formel $C_{17}H_{21}NO_2$ zusammengesetzt, also gleichfalls untereinander isomer.

Scopolamin ist sauerstoffreicher als die vorigen Alkaloïde und hat die empirische Formel $C_{17}H_{21}NO_4$.

Daturin ist wahrscheinlich identisch mit Atropin oder nach LADENBURG ein Gemenge von Atropin und Hyoscyamin.

Atropin, $C_{17}H_{23}NO_3$. Dieses Alkaloïd entsteht durch moleculare Umlagerung aus dem Hyoscyamin und zwar zum Theil schon in der Pflanze, vorzugsweise aber erst bei der Darstellung. Aus dem schwefelsauren Atropin. welches in chemischen Fabriken aus den erwähnten Pflanzenstoffen dargestellt und meist vollkommen rein unter der Bezeichnung Atropinum sulfuricum Ph. G. III. in den Handel kommt, erhält man die freie Base, wenn man die wässerige Lösung des Salzes mit Ammoniak übersättigt und mittels Chloroform ausschüttelt. Beim Verdunsten des Chloroforms bleibt das Atropin in Form von zarten, weissen Nadeln oder glänzenden Prismen zurück, die bei 115·5° schmelzen. In kaltem Wasser ist es so schwer löslich, dass 1 Th. circa 600 Th. Wasser zur Auflösung benöthigt. In heissem Wasser ist es leichter löslich. Eine heiss gesättigte Lösung scheidet jedoch beim Erkalten das Alkaloïd nicht mehr aus. Die Lösung reagirt stark alkalisch und besitzt einen unangenehm bitteren Geschmack. Mit den Wasserdämpfen ist es wenig flüchtig. In Alkohol und Chloroform ist es leicht löslich, weniger in Aether. Das Atropin ist vielleicht im vollkommen reinen Zustande optisch ganz inactiv, in der Regel zeigen jedoch alkoholische Lösungen eine geringe Linksdrehung. — Statt des freien, schwer löslichen Atropins wird in der Regel das schwefelsaure Salz angewendet:

Atropinum sulfuricum $(C_{17}H_{23}NO_3)_2H_2SO_4 + H_2O$, enthält 83·3% Atropin. Es ist ein rein weisses krystallinisches oder aus nadelförmigen Kryställchen bestehendes Pulver, das bei 183° schmilzt. 1 Th. des Salzes gibt mit 1 Th. Wasser oder 3 Thn. Weingeist eine farblose neutrale Lösung, die einen bitteren und anhaltend kratzenden Geschmack besitzt. In Chloroform und Aether ist es unlöslich.

Atropinsulfat ist mitunter verunreinigt mit den Nebenalkaloïden. Wiewohl auch die meisten derselben ebenfalls die mydriatische Wirkung zeigen, so ist doch bei der therapeutischen Anwendung eine derartige Verunreinigung von Bedeutung.

Zur Prüfung auf die Abwesenheit von Nebenalkaloïden dienen folgende Reactionen: Das aus der wässerigen Lösung des Atropinsulfates nach obigem Verfahren abgeschiedene freie Alkaloïd zeige einen Schmelzpunkt von 115·5°. — Die wässerige Lösung des Atropinsulfates (1 : 60) werde durch Ammoniak nicht getrübt. — Eine Lösung von Atropinsulfat in absolutem Alkohol gibt auf Zugabe von Aether eine milchige Trübung, die nach einiger Zeit unter Abscheidung von glänzenden, lose zusammenhängenden Krystallnadeln verschwindet. Entstehen aber mattweisse Krystallaggregate, so enthält das Präparat auch Hyoscyaminsulfat.

Ausserdem muss sich Atropinsulfat in concentrirter Schwefelsäure farblos lösen und auch nach Zusatz von Salpetersäure farblos bleiben. Beim Verbrennen auf dem Platinblech darf es keinen Rückstand geben.

Zur Erkennung von Atropin und Atropinsalzen dienen ausser der Pupillenerweiterung, die sich noch durch einen Tropfen einer selbst 100.000-fach verdünnten Atropinlösung erkennen lässt, die folgenden Reactionen: — Mit rauchender Salpetersäure auf dem

Wasserbade verdampft, verbleibt ein gelber Rückstand, welcher mit weingeistiger Kalilauge befeuchtet violett wird. — Erhitzt man trockenes Atropinsulfat in der Eprouvette bis zum Auftreten weisser Dämpfe und erwärmt man nach Zugabe von concentrirter Schwefelsäure bis zur beginnenden Bräunung, so entwickelt sich beim vorsichtigen Verdünnen mit Wasser ein eigenthümlich angenehmer Blüthengeruch. — Charakteristisch ist ferner das Verhalten des Goldchloriddoppelsalzes, welches bei 136—138° C. schmilzt, und beim Kochen mit Wasser ölig erweicht.

Hyoscyamin, $C_{17}H_{23}NO_3$, bildet zarte weisse Nadeln, die bei 108·5° schmelzen, in Wasser und verdünntem Alkohol sich etwas leichter lösen als Atropin. In Aether und Chloroform ist es leicht löslich. Die Lösungen des Hyoscyamins drehen die Polarisationsebene des Lichtes nach links. Die qualitativen Reactionen, sowie auch die mydriatische Wirkung ist ähnlich wie bei Atropin.

Hyoscyaminsulfat, krystallisirt wie Atropinsulfat mit einem Molecül Wasser. Es schmilzt bei 201°. Das Goldchloriddoppelsalz schmilzt bei 159°, erweicht aber beim Kochen mit Wasser nicht, wie die entsprechende Atropinverbindung.

Durch mehrstündiges Erhitzen auf einige Grade oberhalb des Schmelzpunktes also circa auf 110°, sowie durch längeres Stehenlassen einer alkoholischen, mit etwas Natronlauge versetzten Lösung verwandelt es sich in Atropin.

Atropin wie Hyoscyamin werden ähnlich wie Cocaïn durch Kochen mit concentrirter Salzsäure unter Aufnahme von Wasser in eine aromatische Säure, **Tropasäure** genannt, und in eine sauerstoffhältige Base, **Tropin**, gespalten. Der Process vollzieht sich nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Atropin.}}{C_{17}H_{23}NO_3} + H_2O = \underset{\text{Tropin.}}{C_8H_{15}NO} + \underset{\text{Tropasäure.}}{C_9H_{10}O_3}$$

Durch längere Einwirkung von Salzsäure geht die Tropasäure unter Verlust von Wasser in zwei isomere Säuren Atropasäure und Isatropasäure von der Formel $C_9H_8O_2$ über. Die gleiche Zersetzung erleiden Atropin und Hyoscyamin auch beim Kochen mit Basen.

Die beiden Spaltungsproducte Tropin und Tropasäure wurden eingehend untersucht, um zunächst ihre Constitution zu erkennen und dann auf Grund derselben ihre Synthese auszuführen.

Bezüglich der Tropasäure ist dieses Ziel vollständig erreicht worden. Die Constitution dieser Säure ist durch die Formel $C_6H_5-CH\begin{smallmatrix}\diagup CH_2OH\\ \diagdown COOH\end{smallmatrix}$ ausgedrückt. Ladenburg und Rügheimer stellten die Säure synthetisch dar, indem sie aus Acetophenonchlorid, $C_6H_5-CCl_2-CH_3$, welches sie durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetophenon gewannen, durch Digeriren mit einer alkoholischen Cyankaliumlösung zunächst das Nitril

$$C_6H_5-COC_2H_5(CH_3)CN$$

bildeten, welches beim Kochen mit Barythydrat die Aethylatrolactinsäure, $C_6H_5-COC_2H_5(CH_3)(COOH)$ lieferte.

Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure führten sie die Säure in die Atropasäure $C_6H_5-C\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\diagup CH_2\\ \diagdown COOH\end{smallmatrix}$ über. Es blieb nur noch die Ueberführung von Atropasäure in Tropasäure übrig. Da auch diese nach der Addition von unterchloriger Säure, wodurch die gechlorte Tropasäure $C_6H_5-CCl(CH_2OH)(COOH)$ entstand, durch die Reduction dieses Productes gelang, so war das Problem der Synthese der Tropasäure völlig durch Ladenburg und Rügheimer gelöst.

Das zweite Spaltungsproduct des Atropins, der basische Bestandtheil Tropin ist bisher noch nicht so vollständig aufgeklärt.

Tropin, $C_8H_{15}NO$, bildet tafelförmige Krystalle, die bei 62° schmelzen und bei 229° unzersetzt destilliren, es ist giftig wie Atropin, besitzt aber nicht mehr die mydriatische Wirkung desselben. Eine besondere Bedeutung hat dieses Spaltungsproduct dadurch gewonnen, dass es Ladenburg gelang, aus

Tropin und Tropasäure wieder das Atropin herzustellen. Diese partielle Synthese des Atropins bildet die Umkehrung der Atropinspaltung.

Während die Atropinspaltung durch Erhitzen des Atropins mit concentrirter Salzsäure sich erreichen lässt, vollzieht sich der umgekehrte Process beim mehrtägigen Eindampfen einer Lösung von Tropin und Tropasäure unter wiederholtem Zusatz von verdünnter Salzsäure.

Diese schon für sich wichtige Synthese gewann dadurch noch erhöhte Bedeutung, dass LADENBURG aus Tropin und der Tropasäure verwandten, anderen Säuren bei gleicher Behandlung atropinähnliche Alkaloïde darstellte.

Er nannte die so künstlich gewonnenen Alkaloïde Tropeïne.

Von den vielen Tropeïnen, die auf diese Art künstlich dargestellt wurden, zeigten nur diejenigen eine mydriatische Wirkung, welche aus Säuren mit alkoholischem Hydroxyl combinirt wurden, so z. B. das Tropeïn der Atrolactylsäure, $C_6H_5—C(OH)(CH_3)COOH$, das Tropeïn der Mandelsäure $C_6H_5—CH.(OH).COOH$; während das Tropeïn der Benzoësäure, der Zimmtsäure, der Salicylsäure keine mydriatische Wirkung zeigte.

Hervorragende Bedeutung gewann das Tropeïn der Mandelsäure, welches der Formel nach um CH_2 — ärmer ist und deshalb kurz Homatropin genannt wird, durch die praktische Anwendung in der Augenheilkunde. — Siehe Bd. Pharmakologie pag. 182.

Homatropin, $C_{16}H_{21}NO_3$, bildet sich aus Tropin und Mandelsäure beim mehrmaligen Eindampfen mit verdünnter Salzsäure. Durch Auflösen des Rückstandes in Wasser, Uebersättigen mit Kaliumcarbonat und Schütteln mit Chloroform wird die neue Base gewonnen, welche beim Verdampfen der Chloroformlösung zunächst als Oel zurückbleibt, nach der Ueberführung in das bromwasserstoffsaure Salz aber, welches sich durch Umkrystallisiren leicht reinigen lässt, bei der Abscheidung mit Pottasche und Chloroform gut ausgebildete, glashelle Prismen bildet, die bei 95·5°—98·5° schmelzen.

Homatropinum hydrobromicum, $C_{16}H_{21}NO_3 . HBr$, nach dem Arzneibuch officinell, bildet ein weisses geruchloses, krystallinisches Pulver, welches sich in Wasser leicht löst.

Constitution des Atropins. Die Constitutionsformel des Atropins ist vollkommen aufgeklärt, sobald die Structur des Tropins erforscht ist, denn über die Art der Verbindung des Tropins mit der Tropasäure geben folgende Thatsachen vollkommenen Aufschluss.

Tropin ist, wie aus dem Verhalten gegen Jodmethyl geschlossen werden kann, eine tertiäre Base und enthält demnach keinen mit dem Stickstoff verbundenen Wasserstoff. Seine Fähigkeit, sich mit Säuren zu den Tropeïnen zu verbinden, kann demnach nur darauf beruhen, dass es ein Hydroxyl enthält. Die Hydroxylgruppe gibt dem Tropin die Eigenschaft, sich wie ein Alkohol mit Säuren unter Austritt von Wasser zu esterartigen Verbindungen, den Tropeïnen zu vereinigen; somit ist

Tropin	$C_8H_{14}N-OH$
Atropin	$C_8H_{14}N—O—CO—CH(C_6H_5)(CH_2OH)$
Homatropin	$C_8H_{14}N—O—CO—CH(C_8H_5)(OH)$.

Die Constitution des im Tropin mit Hydroxyl verbundenen Restes „$C_8H_{14}N$" ist durch die Untersuchungen von LADENBURG und MERLING aufgeschlossen.

Allerdings gelangten die genannten Forscher zu verschiedenen Auffassungen über die Constitution des Tropins, die jedoch in einem wesentlichen Theile übereinstimmen, nämlich darin, dass dem Tropin und somit auch dem Atropin ein tetrahydrirtes Pyridin zu Grunde liegt, in dem ein an Stickstoff gebundener Wasserstoff durch Methyl ersetzt ist.

Das Vorhandensein eines Pyridinringes hat Ladenburg auf mehrfache Art bewiesen, besonders schlagend aber durch die Bildung von Aethylpyridin aus Tropin, welche ihm auf folgendem Wege gelang.

Tropin wurde durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in Tropinjodür, dieses durch Reduction mit Zinkstaub und Salzsäure in Hydrotropidin, eine Base von der Formel $C_8H_{15}N$, übergeführt. Diese beiden Reactionen lassen sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$\underset{\text{Tropin.}}{C_8H_{15}NO} + 2\,HJ = \underset{\text{Tropinjodür}}{C_8H_{15}NJ_2} + H_2O$$

$$\underset{\text{Tropinjodür}}{C_8H_{15}NJ_2} + 2\,H = \underset{\text{Hydrotropidin.}}{C_8H_{15}N\,.\,HJ} + HJ.$$

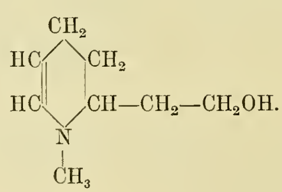
Aus dem salzsauren Hydrotropidin entsteht bei der Destillation neben Chlormethyl eine neue Base Norhydrotropidin von der Formel $C_7H_{13}N$ nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Salzsaures Hydrotropidin.}}{C_8H_{15}N\,.\,HCl} = CH_3Cl + \underset{\text{Norhydrotropidin.}}{C_7H_{13}N}$$

Aus salzsaurem Norhydrotropidin endlich erhielt Ladenburg bei der Destillation mit Zinkstaub eine Pyridinbase, die sich identisch mit dem von ihm synthetisch gewonnenen α-Aethylpyridin erwies.

Dadurch wurde sicher festgestellt, dass das Tropin ein hydrirtes Pyridin ist, welches in der α-Stellung eine Kette von zwei Kohlenstoffatomen trägt. Dass ausserdem im Tropin ein Kohlenstoffatom als Methyl direct mit dem Stickstoff verbunden ist, folgt aus dem Verhalten der Base zu Jodmethyl und wurde neuestens durch Herzig, welcher Atropin nach seiner Methode der Bestimmung von an Stickstoff gebundenen Methylgruppen untersuchte, bestätigt.

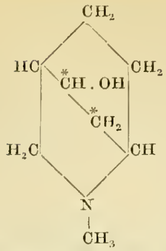
Ladenburg stellte demgemäss für das Tropin folgende Structurformel auf:



Merling jedoch hält die Annahme der offenen Seitenkette für unrichtig und bestreitet die doppelte Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen des Pyridinringes.

Einige Zersetzungen des Tropins lassen nämlich aus demselben einen Kohlenwasserstoff Tropiliden von der Formel C_7H_8 abscheiden, dem sicher ein Benzolkern zu Grunde liegt. Denn Tropiliden gibt bei der Oxydation mit Chromsäure Benzaldehyd und Benzoësäure. Ferner gibt Tropiliden mit Brom ein Additionsproduct, das beim Erwärmen partiell in Bromwasserstoff und Benzylbromid zerfällt.

Wenn nun Tropin einerseits Pyridinderivate, andererseits aber auch Benzolderivate gibt, so muss die Tropinformel eine Combination eines Pyridin- und Benzolringes sein. Da von den acht Kohlenstoffatomen ein Atom direct an Stickstoff gebunden ist, so müssen von den übrigen 7 Kohlenstoffatomen, vier gleichzeitig dem Pyridin und dem Benzolringe angehören, das heisst es muss die Seitenkette der Ladenburg'schen Tropinformel an der gegenüber liegenden Stelle des Pyridinringes unter Auflösung der doppelten Bindung verknüpft sein, so dass also die Formel Ladenburg's nach Merling in die folgende übergeht:



MERLING's Tropinformel.

Durch die Erkenntnis der Constitution des Tropins ist auch die des Atropins gegeben und ausserdem aber auch noch die Structur des Cocaïns — siehe Cocaïn — aufgeklärt.

Die beiden anderen mit Atropin noch isomeren Basen, das Hyoscin und Pseudohyoscyamin sind noch nicht so gut untersucht. HESSE stellt sogar für Hyoscin die Formel $C_{17}H_{21}NO_4$ auf.

Hyoscin ist amorph, gibt aber ein krystallisirendes Bromhydrat, welches auch in der Medicin angewendet wird.

Pseudohyoscyamin wurde erst kürzlich von MERCK aus Duboisia myoporoïdes isolirt.

Beide Alkaloïde erleiden, ähnlich wie Atropin, durch Kochen mit Basen eine Spaltung in Tropasäure und eine neue Base. Diese ist isomer mit Tropin aber nicht damit identisch. LADENBURG nannte die aus Hyoscin erhaltene Base Pseudotropin.

Die Erkenntnis der beiden Alkaloïde von der Formel $C_{17}H_{21}NO_2$, des Belladonnins und Atropamins, wurde durch HESSE's Untersuchung wesentlich gefördert. HESSE entdeckte das Atropamin und fand, dass Belladonnin, über dessen Formel und Eigenschaften sich widersprechende Angaben vorfanden, unter gewissen Bedingungen aus Atropamin gebildet wird.

Atropamin, $C_{17}H_{21}NO_2$, wurde von HESSE in dem Rohatropin, das aus einer grösseren Menge Belladonnawurzel hergestellt worden war, durch Fällung der essigsauren Lösung mit Kochsalz isolirt.

Die Base selbst ist amorph, ihr salzsaures und bromwasserstoffsaures Salz aber krystallisiren leicht. Sie besitzt keine mydriatische Wirkung, ist aber nicht wirkungslos auf den Organismus, sondern geradezu schädlich.

Praktisch und wissenschaftlich vom Interesse ist der Uebergang des Atropamins in Belladonnin, welcher sich quantitativ vollzieht, wenn dessen mit ganz wenig Salzsäure angesäuerte Lösung wiederholt bei etwa 80° abgedunstet wird.

Freies Belladonnin ist amorph und gibt auch mit Salzsäure ein amorphes Salz. Es zeigt mydriatische Wirkung.

Beide zerfallen bei der Einwirkung von concentrirter Salzsäure in Atropasäure und eine mit Tropin isomere, jedoch leichter flüchtige Base, von HESSE β-Tropin genannt, nach folgender Gleichung:

$$C_{17}H_{21}NO_2 + H_2O = C_8H_{15}NO + C_9H_8O_2$$

β-Tropin. Atropasäure.

Scopolamin ist nach E. SCHMIDT die von BENDER aus Scopolia atropoïdes abgeschiedene und irrthümlich für Hyoscin gehaltene Base. Dieses Alkaloïd ist jedoch, wie SCHMIDT fand, nicht mit Atropin isomer, sondern nach der Formel $C_{17}H_{21}NO_4 + H_2O$ zusammengesetzt.

*) Dabei ist es noch unentschieden, ob das Hydroxyl mit dem einen oder anderen der mit * bezeichneten Kohlenstoffatome verbunden ist.

Scopolamin gibt mit Bromwasserstoff ein gut krystallisirendes Salz der Formel $C_{17}H_{21}NO_4 . HBr + 3 H_2O$, welches E. SCHMIDT auch in dem Hyoscinhydrobromid des Handels auffand. Die Base ist dem Hyoscin sehr ähnlich und zeigt auch ähnliche physiologische Wirkungen.

Scopolamin wurde auch aus dem Samen von Hyoscyamus niger, Datura Stramonium und aus den Wurzeln von Atropa Belladonna und den Blättern von Duboisia myoporoïdes isolirt.

III. **Solanin und Solaneïn.** DESFOSSES isolirte aus den Beeren von Solanum nigrum ein narkotisch und giftig wirkendes Alkaloïd, welches er Solanin nannte. Besondere Bedeutung erhielt das Alkaloïd, als man dasselbe auch in den Kartoffelknollen auffand. Dabei erkannte man jedoch, dass die vollkommen reifen und unverletzten Kartoffeln dieses Alkaloïd nur in den Schalen und an denjenigen Stellen enthalten, an welchen die Keime sitzen. Bemerkenswerth ist die Beobachtung, dass selbst vollkommen reife Kartoffeln solaninhältig werden, wenn sie im verletzten Zustande längere Zeit in Kellern aufbewahrt werden. Beim Kochen der Kartoffeln geht das Solanin in das Wasser über. Reicher an Solanin sind frische Kartoffeltriebe, sie enthalten ungefähr 0·063% ihres Gewichtes an Solanin.

Wiewohl schon durch dieses Vorkommen das Solanin volle Beachtung verdient, so sind dennoch die Kenntnisse hierüber noch sehr lückenhaft. Selbst die Formel dieses Alkaloïdes ist noch nicht vollkommen sichergestellt. Verschiedene Forscher stellten von einander differirende Formeln auf.

Die Ursache dürfte darin liegen, dass den Untersuchungen kein einheitliches Alkaloïd, sondern ein Gemisch von zwei einander ähnlichen Alkaloïden, zu Grunde lag. OTTO unterschied zwar schon ein amorphes, in Alkohol leicht lösliches Solanin von einem aus den Kartoffelkeimen gewonnenen, krystallisirten Solanin. R. FIRBAS hat aus den Kartoffeltrieben zunächst ein Gemisch beider Alkaloïde nach folgendem Verfahren erhalten, welches er durch wiederholtes Umkrystallisiren aus 85-procentigem heissen Alkohol in ein krystallisirtes und ein amorphes, davon verschiedenes Alkaloïd zu zerlegen vermochte.

Der durch Zerstampfen von frischen Kartoffeltrieben erhaltene Brei wurde mit 2-procentiger Essigsäure 12 Stunden hindurch digerirt und die colirte Flüssigkeit in der Wärme mit Ammoniak versezt. Der hiedurch entstandene Niederschlag wurde getrocknet und dann mit Weingeist gekocht. Die noch heisse alkoholische Lösung wurde mit Ammon bis zur beginnenden Trübung versetzt. Beim Erkalten schied sich das Gemisch der beiden Alkaloïde ab.

Das krystallisirte Alkaloïd, welches jedenfalls der Hauptbestandtheil des von früheren Forschern untersuchten Solanins war, behält die Bezeichnung Solanin. Dem bei 100° getrockneten Alkaloïd kommt nach FIRBAS die Formel $C_{52}H_{93}NO_{18}$ zu; lufttrocken enthält es 4½ Molecüle Krystallwasser.

Solanin bildet farblose, nadelförmige Kryställchen, die bei 244° schmelzen, sich schwer in absolutem Alkohol und Aether, hingegen leichter in heissem 85-procentigem Weingeist lösen. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt sich Solanin orangeroth, mit einer Auflösung von vanadinsaurem Ammon in mässig verdünnter Schwefelsäure gibt es eine purpurrothe Färbung.

Die Salze des Solanins sind meist amorph.

Beim längeren Kochen mit verdünnter Salzsäure wird Solanin in eine Zuckerart der Formel $C_6H_{12}O_6$ und eine stickstoffhältige Base, Solanidin genannt, gespalten.

Solanidin krystallisirt aus Aether in feinen Nadeln, die nach FIRBAS bei 191° schmelzen und nach der Formel $C_{40}H_{61}NO_2$ zusammengesetzt sind. Es gibt mit Salzsäure ein krystallinisches, in Wasser schwer lösliches Chlorhydrat.

Das zweite im Rohsolanin vorkommende amorphe Alkaloïd nannte FIRBAS Solaneïn.

Solaneïn stellt eine hornartige gelblich gefärbte Masse dar, die bei 208° C. schmilzt und sich leichter als Solanin in 85-procentigem heissem Weingeist löst.

Nach Firbas kommt dem bei 100° getrockneten Solaneïn die Formel $C_{52}H_{83}NO_{13}$ zu. Es zeigt mit concentrirter Schwefelsäure und mit der Lösung von vanadinsaurem Ammon in mässig verdünnter Schwefelsäure ähnliche Färbungen wie Solanin. Auch liefert es beim Kochen mit Salzsäure dieselben Spaltungsproducte, nämlich eine rechtsdrehende Zuckerart der Formel $C_6H_{12}O_6$ und Solanidin.

Aus den Stengeln von Solanum Dulcamara wurde eine stickstoffhältige amorphe Substanz isolirt, welche man für ein dem Solanin ähnliches Alkaloïd hielt und als Dulcamarin bezeichnete. Spätere Untersuchungen lehrten jedoch, dass Dulcamarin ein stickstofffreies Glukosid sei.

K. Brunner.

Strychnos-Alkaloïde.

In den verschiedenen Strychnosarten finden sich drei Alkaloïde: Strychnin, Brucin und Curarin. Während Strychnin und Brucin in den ostindischen Strychnosarten enthalten sind, kommt das Curarin in den westindischen Arten vor. Näheres über das Vorkommen der Alkaloïde in den einzelnen Strychnosarten ist im Bd. Pharmakologie, siehe S. 800, angegeben.

Strychnin. Das durch seine Heftigkeit und eigenthümliche Art seiner Giftwirkung berüchtigte Strychnin ist eine gut krystallisirende, in Wasser und den meisten indifferenten Lösungsmitteln schwer lösliche Base, nur Chloroform, das beste Lösungsmittel für Strychnin, nimmt in 100 Theilen circa 16 Theile davon auf.

Das Strychnin wurde von Pelletier und Caventou 1818 zuerst in den Ignatiusbohnen aufgefunden. Bei der Analyse des Alkaloïdes kamen verschiedene Forscher zu differentem Resultate, so dass man einige Zeit an der einheitlichen Natur dieses gut krystallisirenden Alkaloïdes zweifelte. Erneute Untersuchungen stellten jedoch fest, dass das reine Alkaloïd eine einheitliche Substanz ist, der die Formel $C_{21}H_{22}N_2O_2$ zukommt.

Strychnin krystallisirt in rhombischen Prismen, die bei 265° C. schmelzen, deren alkoholische Lösung die Polarisationsebene des Lichtes nach links dreht. Die wässerige Lösung besitzt einen sehr bitteren, metallähnlichen Geschmack, der selbst in 700.000-facher Verdünnung noch bemerkbar ist.

Strychnin gibt gut krystallisirende Salze, in denen es als einsäurige Base erscheint.

Von den Salzen ist das Nitrat in den meisten Pharmakopoeen officinell, da dieses mit der Eigenschaft, gut zu krystallisiren, in Wasser mässig gut löslich zu sein — 1 Thl. erfordert von kaltem Wasser 90 Thle., von heissem 3 Thl. zur Lösung — auch noch den Vorzug vereint, dass es als krystallwasserfreies Salz keinen Schwankungen in Bezug auf den Strychningehalt unterworfen ist. Es ist nach der Formel $C_{21}H_{22}N_2O_2 . HNO_3$ zusammengesetzt. Basen scheiden aus der Lösung desselben das freie Strychnin zunächst als milchig trüben fein vertheilten Niederschlag ab, der erst nach einiger Zeit sich in feine Nadeln verwandelt. Ein Ueberschuss der Basen löst das ausgeschiedene Strychnin nicht auf.

Strychnin und Strychninsalze geben empfindliche und charakteristische Reactionen, welche den Nachweis des Alkaloïdes erleichtern und sicherer zulassen, als es bei anderen Alkaloïden möglich ist.

Concentrirte Schwefelsäure löst farblos, trägt man in diese Lösung eine Substanz ein, die leicht Sauerstoff abgibt, wie z. B. ein Körnchen Kaliumbichromat, Braunstein, Bleisuperoxyd, so entsteht eine violette Färbung, die sich beim Fortschieben des Körnchens hinter denselben wie ein Faden hinzieht.

Eine nicht zu sehr verdünnte neutrale Lösung gibt mit Kaliumchromat einen gelben krystallinischen Niederschlag von chromsaurem Strychnin, der nach dem Sammeln auf einem Filter mit Schwefelsäure, die vorher nur wenig verdünnt wurde, die violette Färbung sehr intensiv entstehen lässt.

Mit concentrirter Salzsäure gekocht, erleidet salpetersaures Strychnin oder ein Strychninsalz, dem etwas Salpetersäure zugesetzt wurde, eine blaurothe Färbung. (Auch Veratrin gibt beim Kochen mit Salzsäure eine dunkelrothe Färbung.)

Concentrirte Salpetersäure färbt Strychnin nur gelb; tritt eine rothe Färbung ein, so kann dies auf einen Gehalt an Brucin hinweisen.

Wiewohl das Strychnin seit seiner Entdeckung oftmals Gegenstand der Untersuchung gewesen ist, wiewohl verschiedene Substitutionsproducte dargestellt wurden und man auch den Abbau des Molecüles theils durch Oxydation, theils durch Erhitzen mit Basen und mit Zinkstaub versuchte, so erhielt man dennoch nur unsichere Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Constitution des Alkaloïdes. Allerdings erhielt man bei der Destillation mit Kalk wohl charakterisirte Producte bekannter Constitution, wie Carbazol, Skatol, β-Picolin. Da jedoch diese Verbindungen nur in sehr geringer Menge entstehen, so ist es nicht sicher, ob sie primäre Bruchstücke des Strychninmolecüles darstellen, oder erst durch eine tiefer gehende Zersetzung gebildet werden.

Mehr Einblick gewähren die Untersuchungen von Jul. Tafel, welche ergaben, dass im Strychninmolecül ein Stickstoffatom als Glied eines hydrirten Chinolin- (oder Indol-) Ringes enthalten ist und dass dieses Stickstoffatom durch die Verbindung mit einer Carboxylgruppe den Atomcomplex $\begin{matrix}\diagup CO\\ * \;\; \vert \\ \diagdown N\end{matrix}$ bildet und dadurch seinen basischen Charakter eingebüsst hat.

Zu dieser Auffassung wurde Tafel vornehmlich durch das Studium des als Strychnol von Loebisch und Schoop bezeichneten Productes geführt, welches sich aus Strychnin durch Erwärmen mit Natriumalkoholat bildet. Tafel stellte zunächst fest, dass sich dieses Product aus Strychnin durch Aufnahme von 1 Molecül Wasser bildet und somit die Zusammensetzung $C_{21}H_{24}N_2O_3$ hat, dass es ferner eine Imidosäure von der Formel $C_{20}H_{22}ON\begin{matrix}\diagup COOH\\ \diagdown NH\end{matrix}$ sei. — Tafel nennt daher diese Verbindung nicht mehr Strychnol, sondern Strychninsäure. — Durch die Einwirkung von Mineralsäuren wird Strychninsäure glatt wieder in Strychnin zurückverwandelt, welches das innere Anhydrid dieser Säure, somit $C_{20}H_{22}ON\begin{matrix}\diagup CO\\ \quad \vert \\ \diagdown N\end{matrix}$ ist.

Bezüglich der Natur des Restes $C_{21}H_{20}NO$ konnte Tafel zu einer bestimmten Aufklärung noch nicht gelangen. Dass hierin ein Chinolinring enthalten sei, schloss Tafel, abgesehen von einzelnen Analogien mit Tetrahydrochinolinderivaten, aus der Zusammensetzung einer aus Strychnin durch Salpetersäure gewonnenen Verbindung. Bei vorsichtiger Behandlung von Strychnin mit Salpetersäure entsteht nämlich neben Pikrinsäure eine Säure der Formel $C_{10}H_5N_3O_8$, die beim Erhitzen mit Wasser in Kohlendioxyd und eine Verbindung $C_9H_5N_3O_6$ zerfällt. Letztere enthält keine Carboxylgruppe mehr, gibt aber dennoch mit 1 und 2 Aequivalenten einer Base Salze; im Hinblick auf die empirische Formel lässt sich demzufolge schliessen, dass die Verbindung neben 2 Hydroxylgruppen 2 Nitrogruppen enthält und wahrscheinlich ein Dinitrodioxychinolin, d. i. $C_9N_3N(NO_2)_2(OH)_2$ darstellt.

Brucin, $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4\,H_2O$, krystallisirt in monoklinen Prismen, die bei 100° im Krystallwasser flüssig werden, nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure, wobei das Krystallwasser entweicht, aber erst bei 178° schmelzen. Es ist leichter löslich als Strychnin, so löst es sich leicht in kaltem absolutem Alkohol, ist ferner in 320 Thn. kalten und 150 Thn. kochenden Wassers löslich. Die wässerige Lösung schmeckt intensiv bitter, reagirt alkalisch und dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach links. Das Brucin ist giftig, wirkt ähnlich wie Strychnin, jedoch weniger heftig. Charakteristisch für Brucin ist die Rothfärbung auf Zusatz von Salpetersäure, welche allmälig in eine orangerothe, endlich gelbe Färbung übergeht. Durch etwas Zinnchlorür wird die gelbe Lösung intensiv violett. Unterschied von Morphin, dessen Rothfärbung mit Salpetersäure auf Zusatz von Zinnchlorür nicht in Violett übergeht.

Wie beim Strychnin, so haben auch beim Brucin die Untersuchungen zur Ermittlung der Constitution noch nicht soweit geführt, um eine begrün-

dete Structurformel aufstellen zu können. Dies aber steht fest, dass das Brucin zum Strychnin in enger Beziehung steht.

Die wichtigsten Anhaltspunkte hiefür sind die folgenden Thatsachen:

Erhitzt man Brucin mit Salzsäure auf 140°, so entwickelt sich ein Molecül Chlormethyl, indem Brucin nach folgender Gleichung:

$$C_{23}H_{26}N_2O_4 + HCl = CH_3Cl + C_{22}H_{24}N_2O_4$$

einen phenolartigen Körper liefert, der durch die Einwirkung von Jodmethyl und Aetzkali wieder in Brucin übergeht.

Da ferner bei längerer Einwirkung von Salzsäure auf Brucin noch ein Molecül Chlormethyl abgespalten wird, so enthält Brucin zwei Methoxyle und hat somit die Zusammensetzung $C_{21}H_{20}O_2N_2(OCH_3)_2$.

Strychnin und Brucin geben nach HANSSEN bei der Oxydation mit Chromsäure eine Säure der Zusammensetzung $C_{16}H_{18}N_2O_4 + 2\,H_2O$, die bei 285° unter Abgabe von Kohlendioxyd schmilzt.

Da nun beide Alkaloïde dieselbe Säure $C_{15}H_{17}N_2O_2{-}COOH$ liefern, so ist jedenfalls denselben die Gruppe $C_{15}H_{17}N_2O_2$ gemeinsam und der Unterschied von Brucin und Strychnin nur durch den noch übrigen Rest bedingt, welcher bei beiden Alkaloïden durch die Oxydation in Carboxyl verwandelt wird.

Man kann demnach die Formeln des Strychnins und Brucins in folgender Weise auflösen:

Strychnin: $C_{15}H_{17}N_2O_2{-}C_6H_5$
Brucin: $C_{15}H_{17}N_2O_2{-}C_6H_3(OCH_3)_2$.

Curarin. Curaresorten verschiedener Abstammung zeigen sehr weitgehende Verschiedenheit in ihrer Wirkung, welche in dem verschiedenen Gehalt an wirksamen Stoffen begründet sein dürften. Diese wirksamen Bestandtheile sind bisher noch nicht genau bekannt. PREYER isolirte als Hauptbestandtheil eine zerfliessliche, krystallinische Base von sehr giftigen Eigenschaften, die vielleicht mit dem von ROULIN und BOUSSINGAULT zuerst aus dem Curare abgeschiedenen Curarin identisch ist. Nach PREYER ist dieses Alkaloïd sauerstofffrei und nach der Formel $C_{10}H_{15}N$ zusammengesetzt. SACHS dagegen erhielt das Curarin nur amorph und gab ihm die Formel $C_{18}H_{35}N$.

BÖHM erhielt Curarin gleichfalls als amorphes gelbrothes Pulver, das nicht alkalisch reagirt und beim Eindampfen mit Säuren zersetzt wird, indem dabei eine ungiftige, krystallinische Verbindung neben einer rothen amorphen Masse entsteht. Concentrirte Schwefelsäure färbt dieses Curarin intensiv rothviolett, concentrirte Salpetersäure purpurroth.

Es gibt, ähnlich wie Strychnin, mit concentrirter Schwefelsäure und Kaliumdichromat behandelt, eine Blaufärbung.

Zahlreiche Curaresorten enthalten neben Curarin noch grosse Mengen einer nicht giftigen, in kaltem Wasser wenig löslichen Base, Curin genannt, deren Zusammensetzung noch nicht bekannt ist. Curin bildet ein krystallinisches Pulver, das bei 160° C. schmilzt. Die Salze desselben sind amorph.

Von weiteren Strychnos-Alkaloïden sind zu erwähnen: Igasurin, das nach DESNOIX in den Brechnüssen als 3. Alkaloïd enthalten sein soll.

Icajanin, soll in Icaja m'boundou, einer Loganiacee enthalten sein.

Pseudobrucin ist nach WARDEN und BOSE ein in der Wurzel von *Rauwolfia serpentina Benth.* enthaltenes, dem Brucin ähnliches giftiges Alkaloïd, bildet ein zimmtfarbenes Pulver von ausserordentlich bitterem Geschmack, löslich in verdünnten Säuren, Amylalkohol und Chloroform mit starker Fluorescenz.

K. BRUNNER.

Veratrum-Alkaloïde.

In den verschiedenen Veratrumarten, so in Veratrum Sabadilla, Veratrum album, Veratrum viridis, Veratrum Lobelianum, Veratrum nigrum ist eine grosse Anzahl von Alkaloïden enthalten und zwar wurden aus dem Sabadillsamen die folgenden isolirt:

Cevadin, $C_{32}H_{49}NO_9$, krystallisirt;
Veratridin, $C_{32}H_{49}NO_9$, amorph;
Veratrin, von WRIGHT und LUFF, $C_{37}H_{53}NO_{11}$, amorph, schmilzt bei 180°;
Cevadillin von WRIGHT und LUFF, $C_{31}H_{53}NO_8$, amorph;
Sabadillin, nach WEIGELIN $C_{21}H_{35}NO_7$, nadel- oder tafelförmige Krystalle, die bei 200° schmelzen;
Sabatrin, nach WEIGELIN $C_{26}H_{45}NO_9$, amorph.

In den Rhizomen der weissen Nieswurz fand man folgende Alkaloïde:

Jervin, $C_{26}H_{37}NO_3$, lockere, weisse Krystalle, welche 2 Molecüle Krystallwasser enthalten und bei 238—242°C schmelzen.

Rubijervin, $C_{26}H_{43}NO_2$, farblose, wasserfreie Krystalle, die bei 240—246° schmelzen.

Pseudojervin, $C_{29}H_{43}NO_7$, schmilzt bei 300—307°C.

Nach SALZBERGER sind darin noch zwei Alkaloïde enthalten, und zwar:

Protoveratrin, $C_{32}H_{51}NO_{11}$, sehr giftig, krystallisirt.

Protoveratridin, $C_{26}H_{45}NO_8$, ungiftig, krystallisirt in vierseitigen Prismen, die bei 265° schmelzen.

Nicht alle der genannten Alkaloïde konnten mit voller Sicherheit festgestellt werden, vielleicht werden sich einige derselben bei späterer Untersuchung als identisch erweisen.

Am meisten medicinisches und pharmaceutisches Interesse verdienen die Alkaloïde aus dem Sabadillsamen, von denen Cevadin und das damit isomere Veratridin, aus deren Gemenge das officinelle Veratrin besteht, näher untersucht sind, während die übrigen, meist amorphen Basen noch nicht genau studirt sind.

Veratrin (officinelles). Das aus dem Sabadillsamen, nach dem üblichen Verfahren zur Abscheidung von Alkaloïden gewonnene Veratrin wurde zuerst für einheitlich gehalten und auch bald in der Medicin verwendet. Spätere Untersuchungen ergaben jedoch, dass dieses Veratrin aus einem krystallisirten, in Wasser schwer löslichem Alkaloïde, von WRIGHT und LUFF Cevadin genannt, und einem damit isomeren, amorphen, in Wasser löslichem Alkaloïde, Veratridin oder wasserlösliches Veratrin genannt, zusammengesetzt sei. Da beide Alkaloïde gleiche Wirkung zeigen, ausserdem ihre Trennung schwierig ist, denn geringe Mengen des ersteren Alkaloïdes reichen hin, um das andere in Wasser unlöslich zu machen, und andererseits verhindern geringe des letzteren die Krystallisation des ersteren, so blieb nach wie vorher nur das Alkaloïdgemenge officinell.

Das officinelle Veratrin ist ein weisses, lockeres, meistens amorphes und geruchloses Pulver, dessen Staub heftig zum Niesen reizt. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, an heisses Wasser gibt es ebenfalls nur wenig aber doch so viel ab, dass die Lösung alkalisch reagirt und scharf, jedoch nicht bitter schmeckt. Es löst sich in 4 Theilen Weingeist und in zwei Theilen Chloroform, in Aether ist es weniger leicht, jedoch vollständig löslich.

Mit 100 Theilen Schwefelsäure verrieben, gibt Veratrin zunächst eine grünlichgelb fluorescirende Lösung, welche sich allmälig orange, dann roth und endlich intensiv kirschroth färbt.

Beim Kochen mit rauchender Salzsäure bildet sich eine intensiv kirschroth gefärbte Lösung, deren Färbung wochenlang anhält.

Befeuchtet man ein inniges Gemenge von Veratrin und ungefähr der sechsfachen Menge Rohrzucker mit concentrirter Schwefelsäure, so färbt sich die Mischung anfänglich gelb, nimmt aber allmähig vom Rande aus eine grasgrüne, endlich rein blaue Farbe an.

Cevadin, krystallisirtes Veratrin, lässt sich aus officinellem Veratrin abscheiden, wenn man letzteres in starkem Alkohol bei 60—70° löst, dann unter Umrühren so viel warmes Wasser zusetzt, bis die Flüssigkeit auch nach dem Vermischen trüb bleibt, endlich durch Zugabe von wenig Alkohol die Trübung wieder zum Verschwinden bringt und bei 60—70° den grössten Theil des Alkohols verdunstet. Beim Verdunsten scheiden sich erhebliche Mengen von krystallisirtem Veratrin aus, die nach dem Sammeln auf einem Filter mit wenig Alkohol gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden.

Cevadin, $C_{32}H_{49}NO_9$, bildet farblose, nadelförmige Krystalle, die bei 205° schmelzen, sich auch in heissem Wasser nicht auflösen, in Alkohol und Aether aber löslich sind. Die meisten Salze desselben sind amorph, nur das Goldchloriddoppelsalz, das Pikrat und das Quecksilberchloriddoppelsalz sind krystallisirt, und zwar stellt das Goldchloriddoppelsalz glänzende Nadeln dar, die nach dem Trocknen im Wasserbade bei 182° unter völliger Zersetzung schmelzen, das Quecksilberchloriddoppelsalz fällt aus der Lösnng zunächst allerdings amorph heraus, wird aber nach einiger Zeit krystallinisch und lässt sich aus Alkohol umkrystallisiren, es bildet dann silberglänzende Blättchen von der Zusammensetzung $C_{32}H_{49}NO_9HCl.HgCl_2$, die bei 172° unter Zersetzung schmelzen.

Cevadin gibt dieselben qualitativen Reactionen wie das officinelle Veratrin.

Die Untersuchungen über die Constitution dieses Alkaloïdes ergaben bisher nur, dass das Cevadin den Charakter einer ungesättigten Verbindung hat, denn es verbindet sich mit Brom zu einem Additionsproducte, dass es ferner mit Benzoësäureanhydrid ein Monobenzoylderivat liefert, also ein Hydroxyl enthält.

Die Versuche um durch Abbau des Molecüles zu Verbindungen bekannter Constitution zu gelangen, ergaben wenige Anhaltspunkte.

Bei der trockenen Destillation liefert es β-Picolin, welches mit dem aus Strychnin erhaltenen β-Picolin identisch ist. Durch Kochen mit Laugen, durch Erhitzen mit Wasser auf 200° oder schon durch kalte concentrirte Kalilauge wird Cevadin allerdings nicht glatt aber doch im Wesentlichen nach folgender Gleichung in Angelicasäure und eine neue Base Cevin gespalten:

$$\underset{\text{Cevadin.}}{C_{32}H_{49}NO_9} + H_2O = \underset{\text{Angelicasäure.}}{C_5H_8O_2} + \underset{\text{Cevin.}}{C_{27}H_{43}NO_8}$$

Veratridin, wasserlösliches Veratrin, $C_{32}H_{49}NO_9$.

Dampft man die alkoholische Lösung des officinellen Veratrins nach der Abscheidung des Cevadins bei 60—70° ab, bis der Geruch nach Alkohol verschwunden ist, so scheidet sich eine harzartige Masse aus, während das Veratridin gelöst bleibt. Es kann daraus durch rasches Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure gewonnen werden.

Es bildet eine gelblichweisse, amorphe Masse vom Schmelzpunkte 150—155°, welche sich in etwa 33 Theilen Wasser löst, in Aether aber unlöslich ist. Es zeigt fast dieselben Wirkungen wie officinelles Veratrin und gibt auch die gleichen qualitativen Reactionen, nur ist die Färbung bei der Reaction mit Zucker und Schwefelsäure nicht blau, sondern röthlich braun.

Beim Erwärmen mit Basen wird es, ähnlich wie Cevadin, in Veratrumsäure und eine amorphe Base Veratroïn gespalten:

$$2\ \underset{\text{Veratridin}}{C_{32}H_{49}NO_9} + 2\ H_2O = \underset{\text{Veratrumsäure}}{C_9H_{10}O_4} + \underset{\text{Veratroïn.}}{C_{55}H_{92}N_2O_{16}}$$

Von den bis jetzt mit Sicherheit erkannten fünf basischen Bestandtheilen der weissen Nieswurz erweisen sich das Rubijervin, Pseudojervin und Protoveratridin als ungiftig, Jervin zeigt nur schwach toxische Wirkung, Protoveratrin hingegen ist ausserordentlich giftig, reizt heftig zum Niesen und schliesst sich bezüglich seiner Wirkung an das Veratrin aus dem Sabadillsamen an.

Protoveratrin, $C_{32}H_{51}NO_{11}$ krystallisirt in sechseckigen Tafeln, die bei 245—248° unter Schwärzung schmelzen. In Wasser, Benzol und Petroleumäther ist es unlöslich, in Aether wenig, in Chloroform und 96-procentigem Alkohol leichter löslich. Die alkoholische Lösung färbt rothes Lackmuspapier deutlich blau. Die Lösung in verdünnten Säuren ist anfangs geschmacklos, bringt aber allmälig einen bitteren Geschmack und ein starkes Gefühl der Vertaubung auf der Mund- und Lippenschleimhaut hervor.

Es ist durch folgende qualitative Reactionen charakterisirt: Concentrirte Schwefelsäure gibt damit eine grüne Lösung, die allmälig kornblumenblau und nach einigen Stunden violett wird. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure zeigt es eine hellrothe, endlich dunkelkirschrothe Färbung und entwickelt dabei nach Isobuttersäure riechende Dämpfe.

Nach dem Vermengen mit Zucker gibt es mit Schwefelsäure der Reihe nach folgende Färbungen: grünlich, olivengrün schmutziggrün, dunkelbraun.

Salze dieses Alkaloïdes konnten nicht zur Krystallisation gebracht werden.

Es wird durch Erwärmen mit Mineralsäuren oder durch höhere Temperatur sehr leicht zersetzt.

Das Protoveratrin wurde wahrscheinlich infolge seiner leichten Zersetzbarkeit oftmals übersehen, erst G. SALZBERGER gelang es durch folgendes Verfahren das Alkaloid zu isoliren:

Die zweckmässig zerkleinerte, trockene Droge wird durch Extrahiren mittels Aether von fett- und harzartigen Stoffen befreit, dann mit 80-procentigem Alkohol extrahirt, der Alkohol im Vacuum abdestillirt, dass dünnflüssige Extract mit essigsaurem Wasser angerührt und von den hierin unlöslichen Bestandtheilen schnell abfiltrirt. In die Lösung wird dann so lange feste Metaphosphorsäure eingetragen, bis kein weiterer Niederschlag mehr entsteht. Der Niederschlag enthält eine erhebliche Menge amorpher Stoffe, ausserdem aber Jervin und Rubijervin. Das Filtrat wird mit Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaction versetzt, wodurch sofort kein Protoveratrin, sondern nur ein geringer flockiger Niederschlag abgeschieden wird. Nach der raschen Entfernung des letzteren wird mit Aether ausgeschüttelt, welcher das Protoveratrin aufnimmt und dasselbe beim Verdunsten krystallinisch ausscheidet. Durch Umkrystallisiren aus wenig Alkohol, der dasselbe beim Erkalten in Krystallen abscheidet, kann es gereinigt werden. K. BRUNNER.

Ausser den vorstehend gruppenweise besprochenen Alkaloïden, gibt es noch eine ganze Anzahl derselben, welche jedoch grösstentheils noch wenig bekannt sind. Die meisten sind in Bezug auf ihre Constitution noch nicht erforscht, ja bei vielen ist die Zusammensetzung nicht einmal so weit ermittelt worden, um die Aufstellung einer empirischen Formel zu gestatten. Wir müssen uns daher darauf beschränken eine kurze Zusammenstellung dieser Alkaloïde in alphabetischer Reihenfolge hier folgen zu lassen.

Achilleïn, $C_{20}H_{38}N_2O_{15}$, ist eine stickstoffhaltige, bitter schmeckende, von ZANON gefundene und von PLANTA (1870) näher untersuchte organische Base in Achillea Millefolium und A. moschata (Composite). Bildet eine spröde, braunrothe zerfliessliche Masse, löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Aether. Wird von verdünnter Schwefelsäure zersetzt, wobei sich Zucker, Ammoniak, eine Verbindung mit aromatischem Geruche und eine amorphe Base, das Achilletin, $C_{11}H_{17}NO_4$, bilden. Diese bildet ein dunkelbraunes, in Wasser unlösliches, in Weingeist sehr schwer lösliches Pulver. Das Achilleïn besitzt fieberwidrige Eigenschaften.

Alangin ist in der Wurzel und Rinde von Alangium Lamarckii Thwaites (Cornaceae) enthalten und wird als deren wirksamer Bestandtheil angesehen (Wurzel und Rinde wirken brechenerregend und antifebril). Es ist sehr bitter, nicht krystallisirbar, in Alkohol, Aether, Chloroform und Essigäther löslich, in Wasser unlöslich. Mit Mineralsäuren, Essigsäure, Weinsäure und Oxalsäure wird es ausgefällt und gibt damit krystallinische Salze. Aus alkoholischer Lösung scheidet es sich beim Verdunsten desselben als gelblicher, firnissähnlicher Satz aus, ohne jede krystallinische Structur. FRÖHDE's Reagens gibt in der Kälte eine indigoblaue Färbung. Salpetersäure löst es mit röthlichbrauner Farbe.

Aletrin, Alkaloïd aus der Wurzel von Aletris farinosa (Liliaceae). Bildet weisse, in Wasser unlösliche, in Weingeist lösliche Krystalle. Wirkt wie die Wurzel in kleinen Gaben als Tonicum und Stomachicum, in grösseren als Emeto-catharticum.

Alstonia-Alkaloïde. Die Rinde von Alstonia constricta (Apocynaceae) enthält nach HESSE die 3 Alkaloïde:

Alstonidin, Alstonin und Porphyrin. Man erhält diese Alkaloïde, indem man einen weingeistigen Auszug der Rinde in Wasser löst, mit Natriumbicarbonat übersättigt und mit Petroleumäther ausschüttelt. Dieser nimmt Alstonidin und Porphyrin auf, während Alstonin im Filtrat bleibt. Durch Schütteln mit saurem Wasser gehen die beiden ersteren Alkaloïde in wässerige Lösung über und werden mit Ammoniak ausgefällt. Der Niederschlag wird mit Ligroin behandelt, in welchem sich das Porphyrin löst, während das Alstonidin zurückbleibt. Auf diese Weise erhält man die beiden Alkaloïde getrennt und reinigt sie weiter.

Alstonidin, $C_{21}H_{20}N_2O_2$. Bildet farblose concentrische Nadeln vom Schmelzpunkt 181°, von bitterem Geschmack, löslich in Weingeist. Die alkoholische Lösung reagirt alkalisch und zeigt schön blaue Fluorescenz. In Schwefelsäure und Salpetersäure ist es ohne Färbung löslich, setzt man aber der schwefelsauren Lösung 1 Tropfen Chromsäure zu, so entsteht eine vorübergehende blaue Färbung. Wirkt wie Alstonin.

Porphyrin, $C_{21}H_{25}N_3O_2$. Weisse, amorphe, bittere Substanz vom Schmelzpunkt 97°, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, auch in heissem Wasser, fluorescirt in saurer oder alkoholischer Lösung blau, gibt mit Salpetersäure und Schwefelsäure rothe Färbung, die durch Zusatz von etwas Chromsäure in grün übergeht. Tonicum und Febrifugum.

Porphyrosin, angeblich ebenfalls ein Alkaloïd der Alstoniarinde, ist wahrscheinlich identisch mit Alstonidin.

Alstonin (Chlorogenin), $C_{21}H_{21}N_2O_4 + 3^1/_2H_2O$. Wird gewonnen, indem man das alkoholische Extract der Rinde in Wasser löst, mit Natriumbicarbonat übersättigt und mit Petroläther ausschüttelt. Das von dem Petroläther getrennte Filtrat enthält das Alstonin. Es wird daraus erhalten, indem man die Flüssigkeit bei Gegenwart von Natronlauge mit Chloroform ausschüttelt und es dann durch Behandeln mit Thierkohle und Ausfällen mit Ammoniak aus der Chloroformlösung reinigt. Braunes, amorphes Pulver von bitterem Gechmack, löslich in Chloroform, verdünntem Ammoniak und Alkohol, schwer in Aether. schmilzt wasserfrei bei 195° und ist eine starke, einsäurige Base, welche meist amorphe Salze bildet. Wirkt als Tonicum und Antiperiodicum.

Die Rinde von Alstonia scholaris (Ditarinde) enthält die 3 Alkaloïde: Ditamin, Echitamin und Echitenin.

Ditamin, $C_{19}H_{19}NO_2$. Die mit Ligroïn entfettete Rinde wird mit Alkohol ausgekocht, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Soda alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Amorph, schmilzt bei 75°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und verdünnten Säuren. Aus der Lösung in verdünnten Säuren wird es durch Ammoniak flockig gefällt. Wirkt wie Chinin und Strychnin, als Stimulans, Tonicum und Febrifugum.

Echitamin (Ditaïn), $C_{22}H_{28}N_2O_4 + 4\,H_2O$. Das alkalisch gemachte Ditarindenextract wird zur Entfernung des Ditamins mit Aether ausgeschüttelt, sodann mit KOH in Substanz versetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Verdampfungsrückstand des $CHCl_3$, mit HCl versetzt, scheidet die salzsaure Verbindung ab, die nach dem Umkrystallisiren mit Lauge zerlegt wird. Glasglänzende Prismen, die bei 105° alles Krystallwasser verlieren und unter Zersetzung bei 206° schmelzen. Einsäurige, linksdrehende Base, löslich in Wasser, besser in Alkohol, wenig in Benzin und Petroläther. Schmeckt sehr bitter und reagirt stark alkalisch. Mit concentrirter H_2SO_4 starke, purpurrothe Färbung. Wirkt ähnlich wie Curare, aber schwächer.

Echitenin, $C_{20}H_{27}NO_4$. Die salzsaure Verbindung bleibt bei der Darstellung des Echitamins gelöst und wird nach dem Umkrystallisiren durch KOH zerlegt. Braune, amorphe, sehr bittere Masse, bei 120° schmelzend, leicht in Alkohol, frisch gefällt in Aether und Chloroform löslich. Wird durch Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure roth gefärbt. Wirkt wie Ditamin.

Amaryllin, wurde von Fragner aus den Zwiebeln von Amaryllis formosissima (Amaryllidaceae) isolirt. Bildet kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 196°, löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Herzgift.

Anagyrin, $C_{14}H_{18}N_2O_2$, ist in den Samen von Anagyris foetida von Reale aufgefunden worden. Der wässerige Auszug der zerstossenen Samen wird nach Hardy und Gallois mit Bleiacetat gefällt, der Ueberschuss von Blei mit Schwefelwasserstoff entfernt, die Lösung eingeengt, mit Sublimat gefällt, der Niederschlag in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt, die Lösung wieder eingeengt, mit Kaliumcarbonat gesättigt und mit Chloroform extrahirt. Der Chloroformauszug wird mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt und durch Verdunstung des Lösungsmittels das salzsaure Anagyrin erhalten. — Das aus dem Hydrochlorat gewonnene reine Anagyrin ist eine amorphe, gelbliche Substanz, in Wasser, Weingeist und Aether löslich. Kaliumquecksilberjodid wird weiss, Jodjodkalium braun gefällt. Mit Säuren gibt

es gut krystallisirende Salze. Das Anagyrinchlorid, $C_{14}H_{18}N_2O_2 . HCl + 4 H_2O$, krystallisirt in Blättchen, löst sich in Wasser und Chloroform, etwas schwerer in Weingeist und nur wenig in Aether. — Wirkt toxisch.

Anchietin, wurde von PECKOLT aus den Wurzeln von Anchietea salutaris, einem brasilianischen Schlingstrauch (Violaceae) isolirt. Bildet weisse oder gelbliche Nadeln, löslich in Weingeist, unlöslich in Wasser und Aether. Soll emetisch und cathartisch wirken.

Andirin siehe Angelin.

Angelin (Ratanhin, Geoffroyin, Andirin), $C_{10}H_{13}NO_3$, ein von PECKOLT in der Angelinrinde (Ferreira spectabilis) aufgefundenes Alkaloïd. Die Pflanze enthält zwischen Rinde und Holz harzartige, röthliche Massen, die zu 36% aus Angelin bestehen. — Das Harz wird in der Kälte mit Essigsäure von 25% erschöpft, dann mit Wasser und endlich mit Weingeist gewaschen und nach dem Trocknen in warmer 5%-iger Salzsäure gelöst. Beim Verdunsten der Lösung krystallisirt salzsaures Angelin. Aus den wässerigen Lösungen wird das Angelin als weisses, in Säuren leicht lösliches Pulver gefällt. Nach GINTL ist Angelin identisch mit dem Ratanhin aus der Ratanhiawurzel.

HILLER-BOMBIEN isolirte aus der Geoffroyarinde (von Andira seu Geoffroya inermis, Papilionaceae) eine von ihm zunächst als Geoffroyin bezeichnete Substanz vom Schmelzpunkt ca. 257°, in heissem Wasser leichter löslich als in Alkohol. Diese erwies sich als identisch mit dem in der Ratanhiawurzel von GINTL gefundenen Ratanhin und da dieses identisch mit Angelin ist, so schlägt HILLER-BOMBIEN für alle diese Körper den gemeinsamen Namen Andirin vor. Chemisch wurden alle als Methyl-Tyrosin, $C_9H_{10}(CH_3)NO_3$ erkannt. Concentrirte Schwefelsäure löst es fast farblos, Vanadinschwefelsäure vorübergehend violett, FRÖHDE's Reagens schön blau, MILLON's Reagens dunkelroth.

Anhalin nennt HEFFTER ein aus der Cactee Anhalonium fissuratum hergestelltes Alkaloïd von der Zusammensetzung $C_{10}H_{17}NO$, während das aus einer anderen Cactee, Anhalonium Williamsii, vulgo Pellote, — welche Droge in Mexiko zu Berauschungszwecken, sowie bei körperlichen Anstrengungen ähnlich wie Coca benutzt wird, — hergestellte Pellotin die Formel $C_{13}H_{21}NO_3$ besitzt. Letzteres bewirkt bei Thieren tetanische Krampfanfälle, in kleinen Gaben von 0·05—0·06 *g* zeigt es beim Menschen eine merklich einschläfernde Wirkung. Das salzsaure Pellotin ist sehr leicht löslich. Auch das von LEWIN aus Anhalonium Lewinii gewonnene Anhalonin, $C_{12}H_{15}NO_3$, bewirkt Auftreten von starkem Tetanus. Letzteres schmilzt, aus Aether umkrystallisirt, bei 85° C., ist ohne Zersetzung flüchtig, färbt sich leicht gelb und ist in Alkohol, Aether etc. löslich. Das salzsaure Salz krystallisirt aus der wässerigen Lösung in schneeweissen, etwas bitter schmeckenden Nadeln, die in heissem Wasser, sowie in Weingeist löslich sind (E. MERCK). Ausser diesem Körper wurde aus Anhalonium Lewinii noch eine zweite, amorphe Base gewonnen, welche ein ebenfalls amorphes, salzsaures Salz liefert, dessen Wirkung dem vorigen analog, aber stärker (strychninartig) ist.

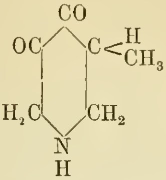
Anhalonin siehe Anhalin.

Araribin = Aribin.

Areca-Alkaloïde. Die Arecanuss, Semen Arecae von Areca Catechu L., enthält nach E. JAHNS (Arch. Pharm. 1891, 669) neben sehr geringen Mengen von Cholin ein ölartiges Alkaloïd Arecolin, etwa in Mengen von 0·1% und vier andere Alkaloïde, deren Gesammtmenge etwa der des Arecolins gleichkommt: Guvacin, Arecaïn und Arecaïdin, sowie ein viertes, nur in minimalen Spuren vorkommendes Alkaloïd, für das noch kein Namen vorgeschlagen wurde.

Guvacin, besitzt die einfachste Zusammensetzung, $C_6H_9NO_2$. Aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt, bildet dasselbe farblose, glänzende, luftbeständige Krystalle vom

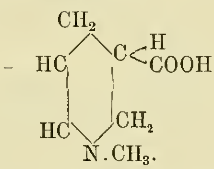
Schmelzpunkte 271—272°, die in Wasser leicht löslich sind; die wässerige Lösung wird durch Fe_2Cl_6 tief roth. Physiologisch ist das Alkaloïd unwirksam. Es besitzt die Constitution



und ist als Piperidon aufzufassen. — Sein Methyläther ist identisch mit dem

Arecaïn, $C_7H_{11}NO_2$, das mit 1 H_2O in farblosen, luftbeständigen Krystallen krystallisirt, die wasserfrei bei 213° schmelzen; seine wässerige Lösung wird durch Fe_2Cl_6 nur schwach gefärbt; auch diese Verbindung ist physiologisch unwirksam.

Isomer mit dem vorhergehenden ist das Arecaidin ($C_7H_{11}NO_2 + H_2O$), das beim Erhitzen mit Salzsäure aus dem Arecolin unter Chlormethylabspaltung entsteht; bildet farblose, luftbeständige Krystalle, deren concentrirte wässerige Lösung schwach sauere Reaction zeigt und durch Fe_2Cl_6 schwach röthlich gefärbt wird. In Wasser und verdünntem Weingeist ist es leicht löslich, fast unlöslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether, Chloroform und Benzol; bei 100° verliert Arecaidin sein Krystallwasser, schmilzt unter Aufschäumen bei 223—224°; es ist physiologisch unwirksam. Seine Constitution ist nach Jahns die einer Methyltetrahydronicotinsäure



Arecolin, $C_8H_{13}NO_2$ oder $C_7H_{10}(CH_3)NO_2$, ist der Methyläther des vorigen. Es wurde schon früher von Bombelon aufgefunden und unter den Namen Arecan beschrieben. Es ist eine farblose, geruchlose Flüssigkeit von öligem Aeusseren und stark alkalischer Reaction, in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform in jedem Verhältnisse löslich. Es ist flüchtig, mit Wasserdampf destillirbar, siedet bei 209°, wird durch Einwirkung von Basen und Säuren in Methylalkohol und Arecaidin gespalten. Das Arecolin wirkt nach Marmé giftig und ist der physiologisch wirksame Bestandtheil und Träger der wurmtreibenden Wirkung der Arecanuss. Die durch Arecolin veranlassten Vergiftungserscheinungen ähneln theils denen des Pelletierins, theils denen des Muscarins und Pilocarpins. — Von den Salzen des Arecolins dürfte das bromwasserstoffsaure, Arecolinum hydrobromicum, $C_8H_{13}NO_2 . HBr$, als das am besten krystallisirende (es bildet schöne Krystalle, die in Wasser leicht löslich sind), vielleicht therapeutische Verwendung finden.

Arginin siehe Lupinen-Alkaloïde.

Aribin (Araribin), $C_{23}H_{20}N_4$, ein im Jahre 1861 von Rieth und Wöhler in der Rinde von Arariba rubra (Sickingia rubra), einer brasilianischen Rubiacee, aufgefundenes sauerstofffreies Alkaloïd. Es bildet farblose, stark bittere, alkalisch reagirende Krystalle, die in Weingeist leicht, in Aether schwer. in Wasser sehr schwer löslich sind und bei 229° schmelzen. Es ist eine starke, zweisäurige, inactive Base. Mit Säuren bildet Aribin saure und neutrale Salze. Wirkt fieberwidrig.

Asimin (Asiminin), von Lloyd aus den Samen von Asimina triloba (Anonaceae) dargestelltes Alkaloïd. — Weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, das in Wasser unlöslich ist, dagegen leicht löslich in Weingeist und Aether, weniger leicht in Chloroform und Benzol. Mit Säuren bildet es Salze. Salpetersäure färbt Asiminin und dessen Salze (Hydrochlorat, Sulfat) carminroth, später violett. Schwefelsäure löst es mit Anfangs grüner, später in Gelb und dann in Roth übergehender Farbe. Besitzt anästhesirende und hypnotische Eigenschaften.

Atherospermin, $C_{30}H_{40}N_2O_5$, ein in der Rinde des südaustralischen Sassafrasbaumes, Atherosperma moschatum (Meliaceae), enthaltenes Alkaloïd. — Die Rinde wird mit schwefelsaurem Wasser ausgekocht, mit Bleiacetat

gefällt, entbleit und mit Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wird durch mehrfaches Aufnehmen in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, Lösen des Verdunstungsrückstandes in salzsaurem Wasser und Fällen mit Ammoniak gereinigt. Weisses, sehr bitteres Pulver, schwer in Wasser löslich, leichter in Chloroform und Alkohol. Schmelzpunkt 128°. Wirkt diaphoretisch und diuretisch.

Baccarin, ein aus Baccharis cordifolia Lam. (vulg. Bez. Mio-Mio), einer in Uruguay vorkommenden Composite, gewonnenes Alkaloïd. Bildet mikroskopische Nadeln, die in Wasser sehr schwer, in Alkohol und Aether leichter, am leichtesten in Amylalkohol löslich sind.

Baptitoxin, Alkaloïd aus der Wurzel von Baptisia tinctoria R. Br, einer nordamerikanischen Papilionaceae. Wirkt schon in kleinen Gaben giftig (lähmt das Athmungscentrum).

Baycurin ist ein in der Baycuru-Wurzel von Statice brasiliensis Boiss. (Plumbagineae) enthaltenes, in Aether und Chloroform lösliches Alkaloïd.

Bebeerin (Bebirin), Alkaloïd aus der Bebeerurinde von Nectandra Rodiaei, identisch mit Buxin (s. d.).

Belamarin, ein von Fragner aus den birnförmigen Zwiebeln von Amaryllis Belladonna (Amaryllidaceae) dargestelltes Alkaloïd. Es krystallisirt in farblosen Nadeln, die in Chloroform und Aether leicht, in Alkohol und Wasser weniger löslich sind. Schmelzpunkt 181°. Das Belamarin soll auf das Herz einwirken und Brechreiz hervorrufen.

Berberis-Alkaloïde. Die Wurzel der Berberitze (Berberis vulgaris, Berberidaceae) enthält 3 Alkaloïde: Berbamin, Berberin und Oxyacanthin.

Berbamin, $C_{18}H_{19}NO_3 + 2H_2O$, von Hesse isolirt aus der Wurzel von Berberis vulgaris, ist isomer dem Oxyacanthin. Es krystallisirt aus Alkohol mit 2 Molecülen Wasser in Blättchen, die nach dem Trocknen bei 156° schmelzen. Mit concentrirter Salpetersäure gibt es braunrothe, mit Fröhde's Reagens fast violette, dann schmutziggraue, schliesslich hellgelbe, mit Vanadinschwefelsäure blass violette Färbung, mit Zinnchlorür und Quecksilberchlorid weisse Fällungen.

Berberin (Xanthopikrit, Jamaicin), $C_{20}H_{17}NO_4$, gehört zu den wenigen Alkaloïden, welche sich in verschiedenen Pflanzenfamilien finden. Es kommt neben Berbamin und Oxyacanthin fast in allen Theilen von Berberis vulgaris und anderen Berberideen vor; ferner in der Colombowurzel und der Wurzel von Podophyllum peltatum, in der Rinde von Xanthoxylum clava (aus der es zuerst 1826 von Chevallier & Pelletan dargestellt wurde), Geoffroya jamaicensis, Coeloclyne polycarpa, Jeffersonia diphylla, Leontia thalictroïdes und neben Hydrastin und Canadin in der Wurzel von Hydrastis canadensis und Coptis Teeta, im Holze von Coscinium fenestratum. — Seine Darstellung erfolgt am besten aus der Wurzelrinde von Berberis vulgaris oder der Wurzel von Hydrastis canadensis, indem man die grob gepulverten Drogen mit kochendem Wasser auszieht, dann den Auszug bis zur Extractconsistenz verdunstet und hierauf mit Alkohol behandelt. Die alkoholische Lösung wird mit $^1/_4$ Volumen Wasser vermischt, auf $^1/_6$ eingedampft und der heisse Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Das nach dem Erkalten auskrystallisirte Berberinsulfat wird durch frischgefälltes Bleioxyd zerlegt und schliesslich das freie Berberin durch Lösen in Alkohol, Ausfällen mit Aether und Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. — Es bildet hellgelbe, geruchlose, neutrale, optisch inactive, bitter schmeckende Nadeln mit $5^1/_2$ Molecülen Krystallwasser, löslich in 500 Theilen kaltem Wasser und 250 Theilen Alkohol, leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzin. Bei 100° verliert es nur 3 Molecüle Wasser, bei 110° wird es wasserfrei, bei 120° schmilzt es und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Bei der Oxydation mit concentrirter Salpetersäure entsteht Berberonsäure, $C_8H_5NO_6$, welche ein Pyridinderivat ist; mit Kaliumpermanganat Narcotinhemipinsäure oder Hemipinsäure neben den noch nicht weiter studirten Säuren $C_{20}H_{19}NO_9$ und den neutralen Körpern $C_{20}H_{17}NO_8$ und $C_{20}H_{17}NO_7$; beim Erhitzen mit HJ werden zwei Methylgruppen abgespalten unter Bildung von Berberolin, $C_{18}H_{13}NO_4$; nascirender H führt es in Hydroberberin, $C_{20}H_{21}NO_4$, über; beim Schmelzen mit KOH entsteht neben Berberonsäure und anderen Stoffen Chinolin, so dass Berberin jedenfalls ein Chinolinderivat ist. Das Berberin ist eine einwerthige Base, seine Salze sind gelb, bitterschmeckend, neutral, leicht löslich in reinem Wasser, schwerer in salz- oder säurehaltigem, weshalb aus einer concentrirten Lösung desselben nach dem Zusatz von Säuren das betreffende Salz abgeschieden wird; die Salze sind mit Ausnahme des salzsauren Berberin $C_{20}H_{17}NO_4 . HCl + 2^1/_2H_2O$, krystallwasserfrei. — Reactionen: Versetzt man eine alkoholische Berberinlösung mit wässeriger Jodjodkaliumlösung, so entsteht auch bei nur $^1/_{100}$ *mg* sofort ein krystallinischer Niederschlag aus grünen, haarförmigen Krystallen;

ein Ueberschuss des Reagens gibt gelbbraune Krystalle. Löst man Berberin in einigen Tropfen 33%-iger Salzsäure und setzt einen Tropfen Chlorwasser zu, so entsteht sofort eine schön kirschrothe Färbung. Es wirkt nur in grossen Dosen auf Menschen und Thiere giftig durch seinen Einfluss auf das Circulationssystem.

Oxyacanthin wurde zuerst 1836 von Polex isolirt. Es besitzt nach C. Rüdel (Arch. Pharm. 1891) die Formel $C_{19}H_{21}NO_3$. Die aus dem nach einem sehr umständlichen Verfahren dargestellten schwefelsauren Oxyacanthin, mit Ammoniak abgeschiedene und mit Aether ausgeschüttelte freie Base bildet eine weisse glasige Masse vom Schmelzpunkt zwischen 138 und 146°, aus Aether wurde das Alkaloïd in schlecht ausgebildeten Krystallen vom Schmelzpunkt 188 bis 198° erhalten. Hiemit stimmen die Untersuchungen von Hesse überein, der ebenfalls zwei Modificationen des Oxyacanthin, eine amorphe und eine krystallisirte, unterscheidet. Nach Merck (Jahresbericht 1893) bildet das Oxyacanthin ein weisses, in Chloroform lösliches Krystallpulver vom Schmelzpunkt 210°. Es ist giftig. Gibt dieselben Reactionen wie Berbamin.

Bibirin = Buxin.

Betaïn (Oxyneurin), $C_5H_{11}NO_2$, Bestandtheil der Runkelrüben, insbesondere der reifen; findet sich in geringer Menge auch im Harne und entsteht hier durch Oxydation des Bilineurins (Liebreich). Aus Weingeist krystallisirt, stellt die Base grosse, glänzende, zerfliessliche, süss schmeckende Krystalle dar; sie reagirt nicht alkalisch, gibt aber mit Säuren gut charakterisirte Salze. Mit Kalilauge destillirt, liefert das Betaïn Trimethylamin. Aus dem Rübensafte oder der Melasse kann es entweder mit Natriumphosphorwolframat ausgefällt und der Niederschlag mit Kalkhydrat etc. behandelt werden, oder man fällt die weingeistige, unreine Betaïnlösung mit alkoholischer Zinkchloridlösung, mit welcher es einen krystallinischen Niederschlag gibt, zerlegt das Zinksalz mit Aetzbaryt, entfernt den Baryt mittelst Schwefelsäure etc. Salzsaure Betaïn-Lösung wird auch von Goldchlorid und Phosphorwolframsäure gefällt.

Boldin ist in den Blättern von Boldo fragrans Gay, einer in Chile einheimischen Monimiacee, enthalten. Man gewinnt es aus den Blattstielen. — Es stellt ein weisses, schwach gelbliches Pulver dar, ist in Wasser wenig löslich, dagegen löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzin; es reagirt alkalisch, schmeckt bitter und färbt sich mit Salpetersäure und Schwefelsäure roth. Wie es scheint, kommt dem Boldin eine hypnotische Wirkung zu.

Buxin (Bebeerin, Bibirin, Pelosin), $C_{19}H_{21}NO_3 + 1\,{}^1/_2H_2O$. Alkaloïd aus der Rinde des Bebeerubaumes, der Rinde und den Blättern von Buxus sempervirens L. (Euphorbiaceae), der Wurzel von Botryopsis platyphylla St. Hil. (Menispermaceae) etc. Es wird erhalten aus der Bibirurinde oder aus den Buxusblättern durch Ausziehen mit schwefelsäurehaltigem Wasser, Versetzen des Abgusses mit Kalkmilch, Abfiltriren und Versetzen des Filtrates mit Ammoniak. Der entstandene Niederschlag wird mit Weingeist extrahirt und durch Wasser gereinigt. Aus der Rinde von Buxus sempervirens durch Fällung der wässerigen Lösung des weingeistigen Extractes mittelst Bleizucker; das entbleite Filtrat wird mit Magnesia gekocht und aus dem gewaschenen und getrockneten Niederschlag das Buxin ausgezogen, welches durch wiederholte Behandlung mit Thierkohle farblos erhalten wird. Das auf die eine oder die andere Weise gewonnene Alkaloïd stellt ein weisses, lockeres, amorphes Pulver vom Schmelzpunkt 198° dar, das in Wasser kaum, dagegen leicht in Weingeist und Aether löslich ist und sehr bitter schmeckt. Es bildet amorphe Salze. Mit Kalihydrat gibt es Methylamin, Dimethylamin und Pyrrolabkömmlinge, aber kein Chinolin. — Antiperiodicum.

Neben Buxin findet sich im Buchsbaum noch ein zweites Alkaloïd, das

Parabuxin, $C_{24}H_{48}N_2O$. Wird erhalten durch Extraction der Blätter von Buxus sempervirens L. mit schwefelsäurehaltigem Wasser, Fällen mit Kalk oder Soda, Kochen des getrockneten Niederschlages mit absolutem Alkohol und Behandeln des Rückstandes mit schwefelsäurehaltigem Alkohol, wobei das Parabuxin als Sulfat zurückbleibt. Amorph, unlöslich in Alkohol.

Cactin, Alkaloïd aus Cereus grandiflorus (Cactaceae), ein Herzgift, ist nicht der engeren Gruppe der stickstofffreien Digitalinkörper anzureihen,

sondern bildet mit Sparteïn und Carpaïn und ähnlichen eine Gruppe stickstoffhaltiger Körper, die das Herz digitalisartig beeinflussen.

Calabar-Alkaloïde. In den Calabarbohnen (Eserenüssen) von Physostigma venenosum Balf. (Papilionaceae) finden sich 3 Alkaloïde: Physostigmin, Eseridin und das noch wenig bekannte Calabarin.

Physostigmin (Eserin), $C_{15}H_{21}N_3O_2$. Wird erhalten durch Ausziehen der Calabarsamen mit Alkohol, Abdestilliren des Alkohols, Filtriren des wässerigen Rückstandes, Uebersättigen mit Natriumcarbonat und Ausschütteln mit Aether, der das Alkaloïd beim Verdunsten rein hinterlässt. Weisses, krystallinisches, geschmackloses Pulver, in Aether und Chloroform leicht löslich, weniger leicht in Wasser und Weingeist. Schmelzpunkt 105°. Die wässerige Lösung wird durch Chlorkalk intensiv roth gefärbt. Schüttelt man eine alkalische Lösung von Physostigmin mit Chloroform, so färbt sich dieses intensiv roth, indem sich ein Oxydationsproduct des Physostigmin, das Rubreserin bildet. — Wirkt myotisch. In den Calinüssen (von Mucuna pruriens, Papilionaceae) fand Merck ein Alkaloïd, welches sich chemisch und physiologisch wie Physostigmin verhält, daher er dasselbe Pseudophysostigmin nannte.

Eseridin, $C_{15}H_{23}N_3O_3$. Wird als Nebenproduct bei der Darstellung des Physostigmin gewonnen. Es unterscheidet sich von diesem durch den höheren Schmelzpunkt (132° C.), sowie durch seine schwere Löslichkeit in Aether. Es kommt in farblosen, luftbeständigen, tetraëdrischen Krystallen und in Pulverform in den Handel. In Chloroform und angesäuertem Wasser ist es leicht löslich. Mit Ammoniak erwärmt, tritt gelbrothe Färbung auf. Bei Luftzutritt erhitzt, verbrennt Eseridin, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. — Es galt als sicheres Abführmittel.

Calabarin wird aus dem durch Ausschütteln mit Aether vom Physostigmin befreiten Extracte durch Behandlung mit Bleiessig, Aufnehmen mit Alkohol, des Rückstandes mit Wasser und Fällen mit Phosphorwolframsäure dargestellt. Amorph. Unterscheidet sich vom Physostigmin, ausser durch Unlöslichkeit der Kaliumquecksilberjodidfällung in Alkohol, durch stärkere Linksdrehung und Erzeugung von Starrkrampf.

Cannabis-Alkaloïde. Ueber die im indischen Hanf enthaltenen Alkaloïde herrscht zur Zeit noch keine Klarheit. Ein zuerst als Cannabin bezeichnetes Präparat erwies sich als ein Harzgemenge. Der von Siebold und Bradburry (1881) beschriebene und Cannabinin benannte Körper dürfte identisch sein mit dem von H. F. Smith so genannten Körper. Hay beschrieb (1883) einen in farblosen, nadelförmigen Krystallen erhaltenen Körper, dem er den Namen Tetano-Cannabin gab (wegen der strychninartigen Wirkung). In neuerer Zeit wurden folgende zwei Alkaloïde beschrieben:

Cannabinin ist nach H. F. Smith ein Alkaloïd aus Cannabis sativa, das aus ätherischer Lösung beim Eindampfen im Wasserbade als alkalisch reagirende, gelblichgrüne, durchscheinende, firnissähnliche Substanz, von eigenthümlichem, an Coniin erinnernden Geruche zurückbleibt. Es ist wenig löslich in Wasser, leicht in Weingeist, Aether und verdünnten Säuren. Die Lösung in stark verdünnter Schwefelsäure gibt mit Mayer's Reagens einen weissen, mit Jodjodkalium und Tannin einen gelblich-braunen, mit Natronlauge einen gelblich-grünen Niederschlag.

Cannabindon, $C_8H_{12}O$, isolirte Lapin aus dem indischen Hanf. Es ist von schön dunkelkirschrother Farbe, sirupöser Consistenz, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, fetten Oelen etc. löslich und mit keinem bisher beschriebenen Bestandtheil der Cannabis indica identisch. Cannabindon wirkt berauschend.

Carobin. Wurde aus den Stengeln der Caroba (Jacaranda procera, Bignoniaceae) isolirt. Es bildet glänzende, dünne Krystallnadeln, welche in Aether unlöslich, in siedendem Wasser und Alkohol löslich, durch Brechweinstein aus der Lösung fällbar sind. Ist geruchlos und besitzt einen bitterlichen Geschmack. Es gilt als wirksames Princip der Caroba.

Carpaïn, $C_{14}H_{25}NO_2$, ein Alkaloïd der Sparteïngruppe, wurde von Greshoff in den Blättern von Carica Papaia entdeckt. Die gepulverten Blätter werden behufs Darstellung in mit etwas Essigsäure angesäuertem Weingeist digerirt, hierauf der letztere abdestillirt und der Rückstand mit Wasser behandelt, um ihn von Harz und Chlorophyll zu trennen. Die wässerige Lösung wird sodann mehrmals mit Aether geschüttelt und mit Natriumcarbonat bis zur deutlich alkalischen Reaction versetzt. Der entstehende Niederschlag wird in Aether gelöst, bei dessen Verdunsten sich sternförmige, farblose Krystalle von Carpaïn abscheiden. Die Ausbeute beträgt 0·25%. Durch Waschen mit Aether werden die Krystalle gereinigt. Die in wasserhellen, in Wasser un-

löslichen, in den meisten anderen üblichen Lösungsmitteln löslichen, Prismen krystallisirende Base besitzt einen sehr bitteren Geschmack, schmilzt bei 121° C. und gibt mit Säuren gut krystallisirende Salze. Es ist eine einsäurige, secundäre Base und gibt Aethylcarpaïn der Formel $C_{14}H_{24}(C_2H_5)NO_2$.

Cathin wurde von FLÜCKIGER aus den Blättern von Catha edulis (Celastraceae), welche in Ostafrika und Arabien als Genussmittel gleich den Coca- und Theeblättern dienen, isolirt. Es ist flüssig und in Wasser leicht löslich. Es gibt gut definirte Salze, von welchen das Acetat krystallinisch erhalten wurde. Wirkt anästhesirend wie Cocaïn.

Cephaëlin s. Emetin.

Chatinin s. Valerin.

Chelidonium-Alkaloïde. In der Wurzel des Schöllkrautes (Chelidonium majus, Papaveraceae) haben E. SCHMIDT und seine Schüler bisher folgende Alkaloïde nachgewiesen: Chelerythrin, Chelidonin, α- und β-Homochelidonin, Protopin und Sanguinarin. Dieselben sind auch in der canadischen Blutwurzel (Sanguinaria canadensis) und in verschiedenen anderen Pflanzen enthalten. — ORLOW will noch 2 andere Alkaloïde Chelidoxanthin und Chelidysin im Schöllkraute gefunden haben.

Chelerythrin, $C_{21}H_{17}NO_4$, ist in der Wurzel des Schöllkrautes (Chelidonium majus) und der Blutwurzel (Sanguinaria canadensis) enthalten; es ist nach E. SCHMIDT nicht identisch mit Sanguinarin. Das aus Essigäther wiederholt umkrystallisirte Chelerythrin bildet farblose, rhomboëdrische Krystalle vom Schmp. 203°, löslich in Chloroform, schwer löslich in Weingeist, Aether, Essigäther. Es krystallisirt mit 1 Mol. $C_2H_5.OH$, mit welchem es fest verbunden ist. Es bildet eigelb gefärbte Salze. Mit conc. Schwefelsäure und ERDMANN's Reagens gibt es gelbe Färbungen, mit concentr. Salpetersäure anfangs hochgelbe, dann dunkel gelbbraune Färbung, mit FRÖHDE's Reagens erst gelbe, dann dunkelviolettgrüne, schliesslich schmutziggelbe, mit Vanadinschwefelsäure erst violettrothe, allmälig braunroth werdende Färbung.

Chelidonin, $C_{20}H_{19}NO_5 + H_2O$, Alkaloïd des Schöllkrautes. Es krystallisirt in Tafeln oder Nadeln vom Schmelzpunkt 135—136° (wasserfrei). In Wasser ist es unlöslich, auch in Weingeist und Aether nur schwer löslich. Es schmeckt bitter, reagirt auf Lackmus alkalisch und ist ungiftig. Wirkt narcotisch.

Chelidoxanthin wird als der gelbe Farbstoff des Schöllkrautes angeführt, besitzt aber nach ORLOW alkaloïdartige Eigenschaften. Wird erhalten, indem man den schwefelsauren Auszug der Droge mit Pikrinsäure fällt und den Niederschlag zur Entfernung der Pikrinsäure mit Ammoniaklösung erwärmt. Bildet ein dunkelgelbes Pulver oder braune Krystalle von bitterem Geschmack, löslich in Alkohol und schwachen Säuren, wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, nicht in Aether. Die wässerige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid roth; zum Unterschiede von Chelidonin und Chelerythrin wird es von neutralem Kaliumchromat nicht gefällt.

Chelidysin ist nach ORLOW ein im Schöllkraut enthaltenes Alkaloïd. Es krystallisirt in farblosen, in Wasser leicht löslichen Schuppen. Es gibt mit den meisten Alkaloïdreagentien Niederschläge.

Homochelidonin, $C_{21}H_{21}NO_5$, findet sich in 2 Isomeren im Schöllkraut. α-Homochelidonin bildet Krystalle vom Schmelzpunkt 182°, leicht löslich in Chloroform, weniger leicht in Essigäther und Alkohol, sehr schwer in Aether. Bildet gut krystallisirbare Salze. Aus saurer Lösung wird es durch Ammoniak gefällt. — β-Homochelidonin bildet farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 159°, verhält sich wie das vorhergehende, wird jedoch aus saurer Lösung durch Ammoniak nicht gefällt. Es findet sich auch in der Sanguinariawurzel. In dieser ist ausserdem noch ein drittes Isomeres, das γ-Homochelidonin enthalten. Es schmilzt lufttrocken bei 159°.

Protopin, ein schon früher von HESSE im Opium gefundenes Alkaloïd, wurde von SCHMIDT aus der Schöllkrautwurzel und aus Kraut und Wurzel von Eschscholtzia californica in weissen, warzenförmigen Gebilden oder in farblosen, wasserklaren Krystallen vom Schmp. 207° erhalten und entspricht der Formel $C_{20}H_{17}NO_5$ (nach HESSE $C_{20}H_{19}NO_5$).

Sanguinarin, $C_{20}H_{15}NO_4 + H_2O$, ist in der Chelidonium- und Sanguinariawurzel enthalten. Es bildet, aus Essigäther umkrystallisirt, weisse, zu Büscheln gruppirte Nadeln vom Schmp. 213°. Concentr. Schwefelsäure löst es dunkelrothgelb, concentr. Salpetersäure braungelb, durch ERDMANN's Reagens wird es zuerst orangeroth, dann scharlachroth, durch FRÖHDE's Reagens zuerst carminroth, dann rothgelb, schliesslich schmutzigbraun, durch Vanadinschwefelsäure zuerst schön dunkelgrün, schliesslich braun gefärbt. Es bildet gut krystallisirende blutrothe Salze.

Chrysanthemin, $C_{14}H_{28}N_2O_3$, wurde von M. ZUCCO aus verschiedenen Chrysanthemumblüthen (Insectenpulver) isolirt in Form eines farblosen Sirups

(aus 10 *kg* Blüthen 15—20 *g*). Dieser Sirup erstarrt nach längerem Stehen über H_2SO_4 zu einer krystallinischen Masse. — Das Ch. ist in Wasser sehr leicht löslich, ebenso in Aethyl- und Methylalkohol, unlöslich in Aether, Benzin. Die wässerige Lösung reagirt alkalisch, ist optisch inactiv und physiologisch unwirksam. Mit oxydirenden Agentien wird Oxychrysanthemin, $C_{14}H_{26}N_2O_4$, gebildet.

Coffearin, $C_{14}H_{16}N_2O_4$, ist nach Palladino ein neues Alkaloïd der Kaffeebohnen. Es bildet Krystallnadeln, die in Wasser und Weingeist leicht löslich sind. Soll narcotisch wirken.

Coffeïn (Theïn, Guaranin, Methyltheobromin, Trimethylxanthin) $C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O$. Das C. findet sich als Alkaloïd im Kaffee, Thee, in der Guarana, den Kolanüssen, im Maté, ferner neben Theobromin in einigen Cacaosorten. Die Darstellung erfolgt aus Kaffee oder Thee durch Extrahiren mit Chloroform, Benzol oder Alkohol. Durch die Verwendung von havarirtem und für den Genuss verdorbenem Thee hat die Coffeïn-Fabrication, namentlich in England, einen grossen Aufschwung genommen. Solcher Theestaub wird mit Wasser ausgekocht und zur Extractconsistenz abgedampft. Das Extract wird mit Weingeist angerieben, zur Entfernung der Gerbsäure mit Kalkbrei versetzt und das Filtrat nach Abstumpfung des überschüssigen Kalkes durch Destillation vom Weingeist befreit. Aus dem Destillationsrückstand krystallisirt das Coffeïn beim weiteren Eindampfen aus, wird durch Thierkohle entfärbt und durch Umkrystallisiren gereinigt. — Es krystallisirt in schneeweissen, langen, seidenartigen Nadeln, ist geruchlos und schmeckt bitter. In kaltem Wasser ist es wenig löslich (1 : 80), dagegen leicht und in grosser Menge in heissem Wasser; es ist in 50 Th. Weingeist, in 300 Th. Aether und in 9 Th. Chloroform löslich; in Benzol und Schwefelkohlenstoff ist es leicht löslich, auch in heissem Alkohol leichter als in kaltem; es schmilzt bei 225—230°, sublimirt aber bei 184° vollständig ohne Zersetzung und löst sich in Säuren, ohne aber gut ausgebildete Salze zu geben. — *React.:* Auf Platinblech erhitzt darf Coffeïn keinen Rückstand hinterlassen. Verdampft man eine Lösung von 1 C. in 10 Chlorwasser oder Salpetersäure auf dem Wasserbade, so verbleibt ein gelbrother Rückstand von Amalinsäure (Tetramethylalloxanthin), $C_{12}H_{12}N_4O_7$, der durch Einwirkung von Ammoniakdämpfen schön purpurroth gefärbt wird (Murexidreaction). Es wirkt excitirend und diuretisch.

Colchiceïn, $C_{21}H_{23}NO_6 + \frac{1}{2} H_2O$, eines der beiden Alkaloïde der Herbstzeitlose. Es kann aus dem Colchicin durch Erhitzen mit Wasser und etwas Schwefelsäure oder Salzsäure auf 100° erhalten werden. Es krystallisirt in Nadeln oder Blättchen, schmilzt wasserhaltig bei 139—141°, wasserfrei bei 172°. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich, löslich in kochendem Wasser, Weingeist und Chloroform. Es lenkt die Polarisationsebene nach links ab und besitzt den Charakter einer einbasischen Säure.

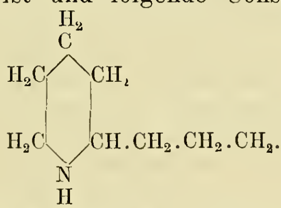
Colchicin, $C_{22}H_{25}NO_6$, Alkaloïd aus der Herbstzeitlose, Colchicum autumnale L. Es wurde 1879 von Pelletier und Caventou zuerst isolirt, aber erst 1833 von Geiger und Hesse als Colchicin erkannt. Es ist als der Methylester des Colchiceïns (s. d.) aufzufassen. Durch Einwirkung von Salzsäure auf Colchicin entsteht die amorphe Colchicinsäure, $C_{16}H_{15}NO_5$. Die Darstellung erfolgt aus dem gepulverten Samen durch wiederholtes Ausziehen mit Weingeist, Abdampfen, Schütteln mit Wasser, Abscheiden des öligen Theiles und wiederholtes Behandeln des wässerigen Theiles mit Chloroform. Die Darstellungsmethoden sind übrigens sehr verschieden. — Je nach der Darstellungsweise stellt das Colchicin entweder ein amorphes, gelblich-weisses, am Lichte sich dunkler färbendes Pulver, oder farblose, bittere Krystalle dar. Es ist in Wasser, Weingeist, Chloroform und Benzol je nach seiner Reinheit mit mehr oder weniger gelber Farbe leicht, in Aether schwer löslich; das krystallisirte ist in Wasser fast unlöslich. Die verschiedenen Handelspräparate

sind meist sehr unrein, sie enthalten mitunter nur 10—20% der reinen Base. — *React.*: Durch concentrirte Schwefelsäure wird C. mit intensiv gelber Farbe gelöst; durch concentrirte Salpetersäure mit intensiv violetter Farbe, die auf Zusatz von Wasser rasch in Gelb und auf Zusatz von Natronlauge in Ziegelroth übergeht. Schwefelsäure, der eine geringe Menge von Salpetersäure zugesetzt ist, löst das C. mit gelbgrüner Farbe, welche allmälig durch Grün, Blaugrün, Blau, Violett und Weinroth in Gelb übergeht. Es ist sehr giftig.

Conessin, $C_{12}H_{20}N$, bitteres Alkaloïd aus der Rinde und dem Samen von Holarrhena antidysenterica, in welcher es zu 0·1% enthalten ist, identisch mit dem Wrightin von Stenhouse. Es bildet zarte, weisse, verfilzte Krystallnadeln, die bei 121·5° C. schmelzen. Es ist in Wasser schwer löslich, dagegen leicht löslich in Weingeist, Aether, Chloroform. Es ist eine tertiäre Base. Wirkt tonisch und antiperiodisch.

Conium-Alkaloïde. Im Schierling (Conium maculatum, Umbelliferae) finden sich in allen Theilen der Pflanze, insbesondere aber in den Früchten die beiden Alkaloïde Coniin und Conydrin sowie die homologen, resp. isomeren Basen Methylconiin und Pseudoconydrin.

Coniin (Conicin, Cicutin), $C_8H_{17}N$ oder $C_5H_{10}N.\ CH_2.CH_2.CH_3$ ist das erste natürliche Alkaloïd, welches (von Ladenburg) auf synthetischem Wege aus Picolin dargestellt wurde. Es wurde 1827 von Giesecke entdeckt. Es erhielt zuerst von Liebig die Formel $C_6H_{14}NO$, dann von Gerhard $C_8H_{15}N$, zuletzt von A. W. Hofmann seine jetzige, der nachwies, dass es als α-Propylpiperidin zu betrachten ist und folgende Constitution hat:



Es ist im Schierling neben Conydrin enthalten, findet sich an Aepfelsäure und Kaffeesäure gebunden in allen Theilen der Pflanze, vorzüglich aber in den Samen vor ihrer vollständigen Reife. — Es bildet eine farblose, ölige, alkalische Flüssigkeit von starkem, betäubendem Geruch und brennend kratzendem Geschmack, die bei 167—168° siedet. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, noch weniger in heissem, so dass kalt gesättigte Lösungen sich beim Erwärmen trüben. Es ist rechtsdrehend und stark giftig. Seiner chemischen Natur nach ist es eine einsäurige, secundäre Base; es liefert mit Säuren Salze, von welchen das Hydrobromat medicinische Verwendung gefunden hat. — *React.* Durch concentr. Schwefelsäure wird es blutroth, dann grün, durch Salzsäure roth, dann indigblau gefärbt. Mit Kupfersulfat gibt es einen blauen, in Aether und Weingeist löslichen Niederschlag. Eiweiss wird durch C. coagulirt. Chlorwasser oder Bromwasser verursachen in der wässerigen Lösung Trübung oder Fällung.

Conydrin (Conhydrin), $C_8H_{17}NO$, findet sich in geringer Menge neben Coniin (s. d.). Es geht bei der Darstellung dieses letzteren durch Destillation des Schierlings zuletzt über. Krystallisirt in Blättchen vom Schmelzpunkt 120·6°, die bei 226° unter Zersetzung sieden. Sein Geruch erinnert an den des Coniins, es ist rechtsdrehend, in Wasser ziemlich löslich und stark giftig. Es reagirt mit Lackmus alkalisch.

Methylconiin, $C_9H_{19}N$ oder $C_8H_{16}(CH_3)N$, ein Homologes des Coniins, findet sich neben diesem im Schierling und kann durch Einwirkung von methylschwefelsaurem Kalium auf Coniin erhalten werden. Die reine Base bildet ein vollständig farbloses, leicht bewegliches Oel vom Siedepunkt 165·5°, schwimmt auf dem Wasser und hat einen an Coniin erinnernden, etwas fauligen Geruch. Das Chlorhydrat, $C_9H_{19}N.HCl$, krystallisirt aus Al-

kohol in schönen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 188—189°, bei über 240° sublimirt es. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und besitzt eine ganz ähnliche Wirkung wie das Coniinhydrochlorat.

Pseudoconydrin, $C_8H_{17}NO$, isomer mit Conydrin, findet sich in sehr geringer Menge in den höchst siedenden Antheilen des Rohconiins, aus welchen es durch fractionirte Destillation im Vacuum und nachheriges, öfteres Umkrystallisiren rein erhalten wird. Bildet ein weisses, in Wasser, Weingeist, Aether und Benzol leicht lösliches Pulver vom Schmelzpunkte 100—102°, es sublimirt jedoch schon vorher in feinen Nadeln. Nach ENGLER soll das Pseudoconydrin identisch sein mit α-Aethylpiperalkin, $C_5H_9NHCHOHCH_2CH_3$.

Coptin ist nach GROSS ein in Coptis trifolia (Ranunculaceae) enthaltenes Alkaloïd. Bildet farblose, in Wasser und Weingeist lösliche Krystalle. Die Lösung in Schwefelsäure wird beim Erhitzen purpurroth. Mit Kaliumquecksilberchlorid gibt es einen krystallinischen Niederschlag. Wirkt tonisch und antifebrilisch.

Cornutin ist eine von KOBERT aus dem Mutterkorn isolirte und benannte Base, vorläufig aber noch nicht als chemisches Individumm charaktesirt. Zur Darstellung wird nach BOMBELON entöltes, feingepulvertes Mutterkorn mit 95%igem Alkohol, dem etwas Aetznatron zugefügt wurde, ausgezogen, der Auszug nach 24 Stunden abgepresst, der Rückstand nochmals mit Alkohol allein ausgezogen und nach 24 Stunden ausgepresst, die Flüssigkeiten mit Citronensäure angesäuert und der Alkohol abdestillirt. Der Rückstand wird mit Wasser ausgezogen, wobei citronensaures Ergotinin und Cornutin in Lösung gehen. Die Lösung wird mit Soda übersättigt, worauf zuerst mit absolutem Aether das Ergotin, dann mit Essigäther das Cornutin ausgeschüttelt wird. Durch wiederholte Behandlung mit Essigäther wird es rein erhalten. Die freie Base bildet eine amorphe, röthliche oder gelbliche, pulverige Masse, ist in Wasser unlöslich, gibt aber mit Säuren lösliche Salze, von welchen nach BOMBELON das Phtalat das haltbarste ist. Cornutin ist löslich in Alkohol, Chloroform, Essigäther, theilweise auch in fetten Oelen. Fällbar ist es durch Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Jodquecksilber, Jodkali und durch $HgCl_2$, in letzterem Falle aus durch Barytwasser alkalisch gemachter Lösung. Ist nach KOBERT das wirksamste Mutterkorn-Alkaloïd.

Corydalis-Alkaloïde. In den knolligen Wurzeln von Corydalis cava Sm. (Papaveraceae) sind folgende Alkaloïde gefunden worden: Corydalin, Corycavin, Bulbocapnin, Corydin und Corytuberin, ausserdem noch ein Corydalinobilin, welches aber noch zweifelhaft erscheint.

Corydalin, $C_{22}H_{27}NO_4$, krystallisirt in grossen Prismen vom Schmp. 135° C., in Alkohol und Aether ziemlich leicht löslich.

Corycavin, $C_{23}H_{23}NO_5$, krystallisirt in verfilzten Nädelchen vom Schmelzpunkt 218° (unter Zersetzung).

Bulbocapnin, $C_{34}H_{36}N_2O_7$, bildet Krystalle vom Schmelzpunkt 198—199°, löst sich in überschüssigem Alkali, wodurch es sich vom Corydalin unterscheidet.

Corydin ist nach MERCK eine amorphe, starke Base, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Aether. Das salzsaure Salz ist ebenfalls nicht krystallinisch zu erhalten, aber in Wasser leicht löslich. Es ist stark giftig.

Corytuberin, $C_{19}H_{25}NO_4$, wurde von DOBBIE und LAUDER aus dem knolligen Wurzelstock von Corydalis cava Sm. dargestellt. Der Wurzelstock wurde mit heissem Wasser erschöpft. Aus dieser wässerigen Lösung, ebenso aus dem alkoholischen Auszuge scheidet sich das Corytuberin in schönen, seidenglänzenden Krystallen aus, die in Natronlauge und in Ammoniak löslich, in Aether und Chloroform fast unlöslich sind.

Corydalinobilin, $C_{22}H_{25}NO_5$, nennt BIRSMANN ein von ihm aus Kraut und Wurzel von Corydalis nobilis isolirtes Alkaloïd in Form weisser Nadeln. Es bildet gut charakterisirte Salze und ist optisch activ (rechtsdrehend). Mit concentr. Salpetersäure färbt es sich blutroth.

Cupreïn, $C_{19}H_{22}N_2O_2$, krystallisirt mit 1/3 Molecül Krystallwasser in Prismen oder Täfelchen vom Schmelzpunkt 198°. Findet sich in der Cuprea-China (von Remijia pedunculata) und entsteht auch nach HESSE neben Chinin durch Spaltung des Homochinins. Es ist linksdrehend, bitertiär und verhält sich gegen Säuren wie eine zweiwerthige Base, gegen Basen wie eine einwerthige Säure. Durch Salzsäure wird es in Apochinin verwandelt. Durch

Methylirung von Cupreïn erhielten GRIMAUX und ARNAUD Chinin-Dijodomethylat.

Cusparia-Alkaloïde. Die Angosturarinde (von Cusparia trifoliata Engl., Rutacee) enthält nach BECKURTS und NEHRER 4 Alkaloïde: Cusparidin, Cusparin, Galipidin und Galipin, welche als tertiäre Basen erkannt wurden.

Cusparidin, $C_{19}H_{17}NO_3$, schmilzt bei 78°, ist leicht löslich in Chloroform, Weingeist, Aether und Essigäther, weniger leicht in Ligroin und Petroleumäther. Seine Salze bilden meist feine Nadeln und sind leichter löslich als die des Cusparins, schwerer als die des Galipins und Galipidins. In concentr. Schwefelsäure ist es mit zuerst schmutzigrother, dann kirschrother, später grünlicher, auf Zusatz von Wasser verschwindender Färbung löslich. Durch Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Gerbsäure wird es weiss gefällt.

Cusparin, $C_{20}H_{19}NO_3$, krystallisirt in warzenförmigen Gebilden, die aus langen und breiten Nadeln zusammengesetzt sind. Es schmilzt bei 89°, ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aether, Aceton, Benzol, schwerer in Petroläther. Es gibt mit Säuren weisse Salze, die in Wasser schwer, in Weingeist leichter löslich sind. In concentrirter Schwefelsäure ist es mit schmutzigrother Farbe löslich, die bald in kirschroth übergeht; nach einiger Zeit zeigt die Lösung eine grünlich-gelbe Zone; durch Wasser wird sie entfärbt.

Galipin, $C_{20}H_{21}NO_3$, bildet, aus Petroläther umkrystallisirt, feine, weisse, seidenglänzende Nadeln, die sich an der Luft gelb färben und mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure bläuliche Streifen geben (ähnlich wie Strychnin), welche aber schnell in grünliches Gelb übergehen. Schmelzpunkt 115·5°. Es ist in Weingeist, Chloroform, Aceton und Benzol sehr leicht, in Aether leicht, in Petroläther schwer löslich und liefert mit Säuren hochgelb gefärbte Salze.

Galipidin, $C_{19}H_{19}NO_3$, ist in seinen äusseren Eigenschaften und Reactionen dem Galipin sehr ähnlich. Schmelzpunkt bei 111°.

Cytisin (Ulexin), $C_{10}H_{14}N_2O$, findet sich in verschiedenen Cytisusarten, namentlich aber in den Samen von Cytisus Laburnum und in Ulex europaeus. Das Cytisin ist eine in grossen farb- und geruchlosen prismatischen Krystallen krystallisirende, bei 153° schmelzende, giftige, bitter schmeckende, sehr starke zweisäurige, linksdrehende Base, welche sehr leicht lösliche und zerfliessliche Salze bildet; es ist löslich in Wasser, Chloroform und Alkohol, fast nicht in Aether, CS_2, Petroläther und Benzol. Bromwasser erzeugt in den Lösungen eine orangegelbe Fällung; die Lösungen werden selbst in grosser Verdünnung von den allgemeinen Alkaloïdreagentien gefällt. Auch mit Metallsalzen gibt es krystallinische Verbindungen.

Damascenin, $C_{10}C_{15}HNO_3$, Alkaloïd aus den Samenschalen des Kapuzinerkrautes, Nigella Damascena L. Wird erhalten, wenn man den Benzinauszug der zerquetschten Samen mit verdünnter Salzsäure ausschüttelt und die filtrirte, saure Lösung bis zur alkalischen Reaction mit Sodalösung versetzt. Der entstehende Niederschlag wird in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung über Schwefelsäure unter einer Luftpumpe zur Krystallisation gebracht. Schwach gelbliche, fluorescirende Krystalle von eigenthümlich narcotischem Geruch, die bei 27° schmelzen und bei 168° sieden. In kaltem Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, fetten Oelen. Die Lösungen zeigen blaue Fluorescenz.

Delphinium-Alkaloïde. Die Samen von Delphinium Staphisagria L. (Stephanskörner) enthalten 4 Alkaloïde: Delphinin, Delphinoïdin, Delphisin und Staphisagrin.

Delphinin, $C_{31}H_{49}NO_7$, krystallisirt rhombisch, färbt sich über 120° gelb und schmilzt dann bei 198°. Es ist optisch inactiv und gibt mit Pikrinsäure, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumwismutjodid, Phosphormolybdänsäure etc. auch bei grosser Verdünnung (1:6000) deutliche Niederschläge. In Wasser ist es schwer, in absolutem Weingeist, Aether und Benzol leichter, in Chloroform in jedem Verhältnisse löslich. Auf der Zunge erregt es Brennen. Es ist sehr giftig.

Delphinoïdin, $C_{25}H_{42}NO_4$, wird nach Abscheidung des Delphinins und Delphisins aus der Mutterlauge gewonnen. Bildet ein amorphes, fast farbloses, bitter, aber kaum scharf schmeckendes, in Säuren, Alkohol und Chloroform leicht, in Wasser kaum lösliches Pulver vom Schmelzpunkt 152°. Es bildet amorphe Salze. Mit Schwefelsäure und Bromwasser entsteht violette Färbung. Mit je 1 Tropfen conc. Zuckerlösung und Schwefelsäure wird es braun, bei Zusatz von Wasser grün.

Delphisin, $C_{31}H_{50}NO_7$, krystallisirt aus der Mutterlauge nach dem Abscheiden des Delphinins in Nadeln. Es schmeckt bitter und hinterlässt auf der Zunge ein anhaltendes

Brennen. Es stimmt in vieler Beziehung mit dem Delphinin überein, mit welchem es vielleicht isomer ist. Mit den allgemeinen Alkaloïdreagentien gibt es amorphe Niederschläge.

Staphisagrin, als das 4. Alkaloïd der Stephanskörner, $C_{22}H_{33}NO_5$ angegeben, soll amorph sein und eine in Alkohol und Chloroform leicht, in Wasser weniger, in Aether schwer lösliche, alkalisch reagirende, inactive, bei 90° schmelzende Substanz vorstellen, welche mit H_2SO_4 eine rothe bis violette, mit Salpetersäure eine blutrothe Färbung gibt. Es ist giftig. Nach KARA-STOJANOW soll jedoch das Staphisagrin ein Gemisch von mehreren amorphen Basen sein, welche sich dem Delphinoïdin ähnlich verhalten.

Ditamin, Echitamin, Echitenin s. Alstonia-Alkaloïde.

Elaterin (Elatin, Elaterinsäureanhydrid), $C_{20}H_{28}O_5$. In den Früchten von Ecbalium Elaterium Rich. als deren wirksames Princip enthalten. Der ausgepresste Saft der Früchte wird behufs Darstellung in Weingeist gelöst, filtrirt und mit Ligroin zur Entfernung von Harzen ausgeschüttelt und dann verdampft. Bildet farb- und geruchlose, sechsseitige Tafeln vom Schmelzpunkt bei 200°, von bitterem, scharfem Geschmack. Unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren, Alkalien und Aether, löslich in heissem Alkohol. Reaction nach LINDS: Die Lösung von Elaterin, mit 1—2 Tropfen flüssiger Carbolsäure und 2—3 Tropfen concentrirter Schwefelsäure versetzt, gibt carminrothe Färbung, die in Orange und zuletzt in Scharlach übergeht. Mit Vanadinschwefelsäure wird es blau, mit FRÖHDE's Reagens grün, dann braun. Drasticum.

Emetin, das in der Rindensubstanz der officinellen Brechwurzel, Psychotria Ipecacuanha MÜLLER, vorkommende Alkaloïd, 1817 von PELLETIER und MAGENDIE entdeckt. Nach KUNZ (1887) hat es die Formel $C_{30}H_{40}N_2O_5$ und krystallisirt aus Aetheralkohol in Nadeln, die bei 70° schmelzen. Zur Darstellung des Emetins wird die Wurzel zunächst mit kaltem Aether von Fett, Farbstoffen und der Hauptmenge Gerbstoff befreit, dann mit 85/°₀igem Alkohol erschöpft. Aus dem zum Sirup eingedickten alkoholischen Auszuge fällt man durch Eisenchlorid die noch vorhandene Gerbsäure, übersättigt das Filtrat mit trockenem Natriumcarbonat und zieht die Masse wiederholt mit heissem Petroläther aus. Nach Abdestillation der grösseren Petroläthermenge scheidet sich beim Erkalten das Emetin als weisser Niederschlag ab. Durch langsames Verdunstenlassen von Lösungen des Alkaloïds in Aetheralkohol, Chloroform oder Essigäther erhält man Nadeln oder Blättchen. Es löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform und Essigäther leicht auf, schwer in Petroläther und Benzol, wenig in Wasser (circa 1:1000). Die Lösung in heissem Wasser schmeckt bitter. Die Salze sind mit Ausnahme des salpetersauren und gerbsauren Salzes in Wasser leicht löslich. Emetin auf befeuchtetes rothes Lackmuspapier gestreut, bläut letzteres. Wirft man Chlorkalk oder Kaliumchlorat in eine Auflösung des Alkaloïds in Salzsäure (1·12 spec. Gew.), so tritt eine schöne gelbrothe Färbung ein. (F. B. POWER.)

In neuester Zeit wurde dieses Emetin von PAUL und COWNLEY in 2 Componenten zerlegt, nämlich in Cephaëlin und ein zweites Alkaloïd, dem der ursprüngliche Name Emetin gelassen wurde. — Cephaëlin krystallisirt aus Aether in äusserst feinen, verfilzten Nädelchen vom Schmelzpunkt 102° (PAUL) oder 120° (MERCK) von schneeweisser Farbe, die aber alsbald in gelb übergeht. Es ist eine starke Base, in Natronlauge löslich und liefert amorphe Salze.

Reines Emetin entspricht der Formel $C_{15}H_{22}NO_2$, ist amorph, in Natronlauge unlöslich, gibt krystallisirbare Salze. — Ausser diesen beiden Alkaloïden scheint die Brechwurzel nach MERCK noch andere Körper zu enthalten.

Ephedrin nennt J. SPEHR ein von ihm aus Ephedra monostachia L. isolirtes Alkaloïd. Die aus den alkoholischen Auszügen des Krautes erhaltene Substanz entspricht der Formel $C_{13}H_{19}NO$, schmilzt bei 112° C. und verflüchtigt sich bei über 125° C., ohne einen Rückstand zu hinterlassen, dabei einen eigenthümlichen, an Bittermandelöl erinnernden Geruch entwickelnd. Es ist in Chloroform leicht löslich, weniger leicht in absolutem Alkohol, schwer in Benzol, fast unlöslich in Petroläther. Das salzsaure Salz krystallisirt in grossen, sechsseitigen Säulen mit dachförmigen Endflächen; es ist, wie auch die

anderen Salze des Ephedrin, in Weingeist und Wasser leicht, in Aether, Chloroform und Benzol schwer löslich. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat gibt Ephedrin Benzoësäure. Eine besondere physiologische Wirkung scheint diesem Ephedrin nicht zuzukommen. Dagegen berichtet NAGAI über ein aus Ephedra vulgaris var. helvetica isolirtes Alkaloïd, welches der Formel $C_{10}H_{15}NO$ entspricht und ausgesprochene mydriatische Wirkung besitzt. Diese, ebenfalls Ephedrin genannte, sauerstoffhaltige Base wird dem weingeistigen Extract nach Zusatz einer genügenden Menge Alkali mit Aether entzogen und durch Ueberführung in das gut krystallisirende Chlorhydrat gereinigt. Das reine Ephedrin bildet nach MERCK (Jahresbericht 1893) eine weisse krystallinische Masse, welche bei etwa 255° C. ohne Zersetzung siedet. Es ist in Weingeist, Aether, Wasser (in letzterem unter Hydratbildung) leicht löslich. Das Hydrochlorat krystallisirt in weissen Nadeln, ist in Wasser leicht löslich und besitzt mydriatische Eigenschaften. — Aus anderen Ephedraarten hat MERCK das Pseudo-Ephedrin dargestellt, das ebenfalls die Formel $C_{10}H_{15}NO$ besitzt und gleichfalls mydriatisch wirkt. Wird erhalten, indem man das Kraut mit Alkohol auszieht, den letzteren abdestillirt, den Rückstand mit Ammoniak versetzt und dann mit Chloroform ausschüttelt. Das nach dem Abdestilliren des Chloroforms zurückbleibende Pseudo-Ephedrin wird in das salzsaure Salz verwandelt und dieses durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether-Alkohol gereinigt. Aus diesem wird die freie Base durch Kaliumcarbonat abgeschieden und krystallisirt aus Aether in schönen Krystallen vom Schmelzpunkte bei 115° C., die einen schwachen, aber sehr angenehmen Geruch und bitteren zusammenziehenden Geschmack besitzen; in kaltem Wasser schwer, in heissem etwas leichter löslich, in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform ist es leicht, in Petroläther fast gar nicht löslich.

Ergotin, $C_{50}H_{52}N_2O_3$, ist ein von WENZELL dargestelltes Mutterkornalkaloïd. Es wird aus dem wässerigen Auszuge erhalten nach Fällung des Ecbolins mit gepulvertem Quecksilberchlorid, Abscheidung des überschüssigen Quecksilbers aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoff und nunmehrige Fällung durch Phosphormolybdänsäure. Der Niederschlag wird gewaschen, in Wasser suspendirt und durch Digeriren mit Baryumcarbonat zerlegt; der Verdunstungsrückstand des Filtrates ist Ergotin, eine braune, amorphe Substanz, die wohl noch nicht völlig rein dargestellt sein dürfte und noch wenig untersucht ist. Es löst sich leicht in Wasser und Weingeist. Die Lösungen schmecken bitter und reagiren alkalisch, in Aether und in Chloroform löst es sich nicht. Krystallisirte Salze wurden bis jetzt nicht erhalten.

Ergotinin, $C_{35}H_{40}N_4O_6$, ist ein von TANRET zuerst dargestelltes Mutterkorn-Alkaloïd, welches in der Droge bis zu 0·1% vorkommt. Zu seiner Darstellung wird der mit 95%-igem Weingeist erhaltene Mutterkornauszug mit Aetznatron schwach alkalisch gemacht und vom Weingeist durch Abdestilliren befreit. Den so erhaltenen Rückstand schüttelt man mit Aether aus, der das Alkaloïd aufnimmt, wäscht die Aetherlösung mit Wasser und entzieht dem Aether das Alkaloïd durch eine Citronensäurelösung. Letztere wird wieder alkalisch gemacht und das Alkaloïd mit Aether aufgenommen. Nach Verdunsten desselben bleibt das Alkaloïd theils amorph, theils krystallinisch zurück und wird über Schwefelsäure getrocknet. Das Ergotinin bildet farblose Krystallnadeln, ist in Wasser unlöslich, löslich dagegen in Aether, Alkohol und Chloroform. Die Lösungen reagiren alkalisch und fluoresciren noch in sehr grosser Verdünnung. Die Ergotinin-Salze sind wasserlöslich; ihre Lösungen zersetzen sich rasch unter dem Einfluss von Luft, Licht und Wärme, wobei sie sich über Roth in Braun verfärben. Alkoholische Ergotinin-Lösungen verderben an der Luft ebenfalls und färben sich dabei erst grün, dann braun. Die Ergotinin-Salzlösungen geben Niederschläge mit: Bromwasser, Gerbsäure, Goldchlorid, Kaliumquecksilberjodid, Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure

und Platinchlorid. Die Fällungen zersetzen sich ebenfalls beim Stehen an der Luft. Versetzt man in Aether gelöstes Ergotinin mit verdünnter Schwefelsäure, so tritt eine rothviolette Färbung auf, die später blau wird. Beim Destilliren mit kohlensaurem Kali entwickelt es reichlich Methylamin.

Erythrin soll ein aus der Rinde von Erythrina corallodendron L. (Papilionaceae) erhaltenes Alkaloïd sein. Dasselbe bildet einen weissen, fettartigen, in Wasser, Aether, Benzol, Chloroform und Alkohol löslichen Körper, der eine dem Curare ähnliche Wirkung besitzen soll. Diese Pflanze soll ausserdem noch ein zweites Alkaloïd, das Erythrocoralloidin enthalten. Dieses bildet weisse, schwammige, in Gruppen zusammenhängende Krystalle, wenig löslich in Wasser, löslich in Weingeist und Chloroform, weniger in Benzin und Aether. In Salpetersäure löst es sich mit gelber Farbe. Mit Soda erhitzt und mit einer Lösung von Ferrosulfat und mit Salzsäure versetzt, gibt es einen blauen Niederschlag von Berlinerblau.

Erythrophloeïn, ist der wirksame Bestandtheil der Sassyrinde (von Erythrophloeum guineense, Mimoseae). Es ist nach Gallois und Hardy eine farblose, krystallinische Masse, löslich in Weingeist und Essigäther, wenig löslich in Aether, Chloroform und Benzin. Nach Merck ist es eine gelbe, dickliche Flüssigkeit, die in Weingeist, Aether und Amylalkohol leicht, in Chloroform schwer, in Wasser fast gar nicht löslich ist. Es soll die Wirkung des Digitalins und des Picrotoxins in sich vereinigen, ausserdem local anästhetisch wirken, wie Cocaïn. Das salzsaure Salz bildet gelbliche, krystallinische Körner, die in Wasser leicht löslich sind. Nach Harnack und Zabrocki entsteht beim Kochen des Erythrophloeïn mit Salzsäure die stickstofffreie Erythrophloeïnsäure, neben einer flüchtigen Base Mansonin.

Esenbeckin soll ein in der Wurzel von Esenbeckia febrifuga Mart. (Rubiaceae) enthaltenes Alkaloïd sein. Es krystallisirt in Octaëdern und besitzt fieberwidrige Wirkung. — Dieselbe Pflanze soll auch das Alkaloïd Evodin enthalten.

Eseridin, Eserin s. Calabar-Alkaloïde.

Eupatorin, $C_{20}H_{25}O_{36}$, ist nach Shamel (Am. Journ. Pharm. 1892, 511), das wirksame Princip aus Eupatorium perfoliatum L. Es bildet ein gebliches, mikrokrystallinisches Pulver, das in Wasser und concentrirter Schwefel- oder Salzsäure unlöslich, dagegen selbst in verdünnter Salpetersäure leicht löslich ist. Aus letzterer Lösung erhält man das Nitrat, $C_{20}H_{25}O_{36}HNO_3$, in schönen Prismen und sechsseitigen Platten, die in Wasser leicht löslich sind und bei 102—103° C. schmelzen. Die wässerige Lösung schmeckt bitter. Die freie Substanz ist ausser in Salpetersäure auch in Alkalien löslich.

Evodin s. Esenbeckin.

Fabianin soll in den aromatischen Zweigen von Fabiana imbricata R. et P. (Pichi), einer südamerikanischen Solanacee, enthalten sein.

Fumarin. Findet sich im Kraute von Fumaria officinalis und in Glaucium cornic. var. phoeniceum, welche mit Wasser ausgezogen werden. Hierauf wird mit Bleiessig gefällt, das Filtrat danach entbleit, angesäuert, dann mit Natriumwolframat gefällt und der entstandene Niederschlag mit Bleihydroxyd zerlegt und nach dem Trocknen mit Alkohol ausgezogen. Farblose, irreguläre, monokline, sechsseitige, bitter schmeckende Säulen, kaum löslich in Wasser und Aether, löslich in Weingeist, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Amylalkohol, löslich in H_2SO_4 mit dunkelvioletter Farbe. Bildet mit Säuren wohlkrystallisirte Salze.

Galipidin, Galipin s. Cusparia-Alkaloïde.

Geissospermin s. Pereiro-Alkaloïde.

Gelsemin und Gelseminin sind 2 in der Gelsemiumwurzel (von Gelsemium sempervirens, Loganiaceae) enthaltene Alkaloïde, über welche noch

wenig Klarheit herrscht. Nach CUSHNY (Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 1892, 31, 49) ist Gelsemin eine amorphe, weisse, stark alkalisch reagirende, in kaltem Wasser unlösliche, in heissem Wasser und in Weingeist ziemlich lösliche, bitter schmeckende Masse, welche mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat eine schöne rothe Farbe gibt, die in grün übergeht. — Gelseminin ist amorph, farblos, wird aber auf Zusatz von Säuren hellgelb; es ist in Wasser wenig, in Weingeist, Aether und Chloroform leicht löslich und bildet amorphe, gelbliche, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Salze. Nach MERCK finden sich in der Gelsemiumwurzel 2 Alkaloïde, ein krystallinisches, das Gelseminin, welches kleine weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 254—155°, leicht löslich in Weingeist, Chloroform und Aether, bildet, und ein zweites amorphes.

Geoffroyin s. Angelin.

Glaucin ist das im Kraute von Glaucium flavum vorkommende Alkaloïd. Die Darstellung erfolgt aus der frischen Pflanze. Letztere wird unter Zusatz von Essigsäure zerstossen, der Saft ausgepresst, erwärmt und filtrirt. Sodann wird durch salpetersaures Blei die Fumarsäure abgeschieden und durch Schwefelwasserstoff die Flüssigkeit entbleit. Das Alkaloïd wird durch Tannin gefällt und die Verbindung durch Aetzkalk zerlegt. Bildet kleine, schuppige, farblose Kryställchen, die leicht in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in heissem Wasser löslich sind. Sie schmecken bitter und scharf, röthen sich am Sonnenlichte und schmelzen unter 100°. Bildet krystallisirte, brennend scharf schmeckende Salze. Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, färbt es sich blauviolett, auf Zusatz von Wasser entsteht eine dunkelpfirsichrothe Lösung, die von Ammoniak indigoblau gefällt wird. Aehnlich verhält es sich mit Salzsäure.

Granatonin s. Pelletierin (Pseudopelletierin).

Guamachacin (Malouetin), Alkaloïd der Rinde von Guachamaca toxifera (Malouetia nitida Spr., Apocynaceae). Bildet weisse, in Wasser lösliche, in absolutem Alkohol wenig, in Aether und Chloroform gar nicht lösliche Krystalle. Es ist sehr giftig, wirkt curareartig.

Guavacin s. Areca-Alkaloïde.

Harmalin, $C_{13}H_{14}N_2O$, ist ein in den Samen von Peganum Harmala neben Harmin enthaltenes Alkaloïd. Man erhält es mit Harmin zusammen durch Extraction der gepulverten Samen mit (durch Essig- oder Schwefelsäure) angesäuertem Wasser, Neutralisation des Auszuges und Fällen mit Kochsalzlösung. Aus der Lösung des Niederschlages in Wasser fällt Ammoniak zuerst Harmin, dann Harmalin. Dieses letztere bildet kleine, farblose rhombische Krystalle, die unter Zersetzung bei 238° schmelzen, in Wasser, kaltem Alkohol und Aether wenig löslich sind, sich dagegen in heissem Alkohol leicht lösen. Es schmeckt schwach bitter, etwas zusammenziehend. Die Salze sind gelb und geben eine fluorescirende Lösung. Durch Oxydation geht es in Harmin über. Mit Salzsäure auf 150° erhitzt gibt es Harmalol, $C_{12}H_{12}N_2O$, das aus Alkohol mit 3 Molecülen Krystallwasser in schönen rothen Nadeln vom Schmelzpunkt bei 212° krystallisirt. Dieses besitzt ein bedeutendes Färbevermögen (färbt tief gelb) und gibt grün fluorescirende Lösungen.

Harmin, $C_{13}H_{12}N_2O$, findet sich neben Harmalin in den Samen von Peganum Harmala und ist ein Oxydationsproduct der Harmalins. Monokline Prismen, die bei 256—257° unter theilweiser Zersetzung schmelzen und in Wasser und Alkohol fast unlöslich, in Aether wenig löslich sind. Salze farblos, Lösung blau fluorescirend. Mit Salzsäure entsteht daraus Harmol, $C_{12}H_{10}N_2O$, das in Nadeln vom Schmelzpunkt 321° krystallisirt und phenolartige Eigenschaften besitzt. Durch Chromsäure wird Harmin sowohl als Harmalin in Harminsäure, $C_{10}H_8N_2O_4$, vom Schmelzpunkt 345° verwandelt. Mit Kali geschmolzen gibt Harmin ferner Harmolsäure, $C_{12}H_{10}N_2O_5$, die in

kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 246° krystallisirt. Wirkt wie Harmalin als Emmenagogum.

Homochelidonin s. Chelidonium-Alkaloïde.

Hydrastin, $C_{21}H_{21}NO_6$, findet sich neben Berberin und Canadin in der Wurzel von Hydrastis canadensis L. Es wird aus der feingepulverten Wurzel durch Extraction mit Aether und Umkrystallisiren aus Alkohol gewonnen. Bildet prismatische, glänzende, bei 135° schmelzende Krystalle von bitterem Geschmack, fast unlöslich im Wasser, leicht löslich in verdünnter Mineralsäure, in Chloroform und Benzol, etwas schwerer in Aether (1 : 84) und Alkohol (1 : 120). Es ist eine tertiäre Base. — Reactionen: In Schwefelsäure löst es sich ohne Färbung, eingestreutes basisches Wismutnitrat ruft in dieser Lösung braune Färbung hervor. In chromsäurehältiger Schwefelsäure veranlasst die geringste Menge Hydrastin lebhaft rothe Färbung. Hämostaticum und Tonicum. — Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure bei gelinder Wärme und Fällen mit Alkali entsteht daraus Hydrastinin, $C_{11}H_{13}NO_3$ (oder $C_{11}H_{11}NO_2 . H_2O$). Dieses bildet vollkommen weisse Krystallnadeln vom Schmelzpunkte 110—117° und ist in Alkohol, Aether und Chloroform äusserst leicht, in reinem Wasser schwerer löslich; mit den meisten Säuren bildet es in Wasser leicht lösliche Salze. Die wässerige Lösung der reinen Base reagirt stark alkalisch. In Folge seiner leichten Löslichkeit wird hauptsächlich das salzsaure Salz, $C_{11}H_{13}NO_3 . HCl$, als Hämostaticum verwendet.

Canadin, $C_{21}H_{21}NO_4$ ist neben Hydrastin in der Hydrastiswurzel enthalten, bildet feine, weisse glänzende, bei 134° C schmelzende Nadeln. Es ist chemisch als Dihydromethylberberin anzusprechen.

Hydrocotoïn, $C_{15}H_{14}O_4$ oder $C_{13}H_8O_2(OCH_3)_2$, ist in der Cotorinde enthalten, wird aus den harzigen Rückständen bei der Darstellung des Oxyleucotins durch Ausziehen mit Lauge und Fällen der Lösung mit Salzsäure gewonnen. Blassgelbe, bei 98° schmelzende Krystalle, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Aceton, fast unlöslich in Wasser. Löslich in verdünnter, unlöslich in concentrirter Lauge. Gibt mit concentrirter warmer Salpetersäure blutrothe Lösung. Beim Erhitzen mit KOH in methylalkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Jodmethyl entsteht daraus Methylhydrocotoïn, $C_{16}H_7O\ (OCH_3)_3$, in kleinen weissen, bei 113° schmelzenden Krystallen, leicht löslich in Aether und heissem Alkohol, unlöslich in Wasser und Aetzalkalien.

Hymenodictyonin (Hymenodictin), $C_{23}H_{40}N_2$, aus der Rinde von Hymenodictyon excelsum Wall. (Rubiaceae) isolirt. Bildet eine gelatinöse, sehr hygroskopische Masse oder Nadeln vom Schmelzpunkt 66°. Es ist eine 2-säurige, bitertiäre Base, bildet unkrystallisirbare Salze. Aus der ätherischen Lösung scheidet es sich bei vorsichtigem Verdunsten des Aethers in feinen Nadeln aus. Die mit Schwefelsäure versetzte Lösung gibt im durchfallenden Lichte eine gelbe, in dunkelroth übergehende Färbung, im auffallenden Lichte erscheint die Lösung bronzfarben. Antiperiodicum.

Hypaphorin, Alkaloïd der Samen von Hypaphorus subumbrans (Java). Bildet farblose Krystalle, die über 220° ohne zu schmelzen zersetzt werden, leicht löslich in Wasser. Es ist rechtsdrehend. Seine Salze werden weder durch Säuren, noch durch Basen gefällt. Mit Jodkalium, Kaliumwismutjodid, Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure etc. gibt die salzsaure Lösung Niederschläge. Mit Ceroxyduloxyd, Kaliumdichromat und Schwefelsäure gibt es schön violette, rasch verschwindende Färbung.

Imperialin, $C_{35}H_{60}NO_4$. Ein aus den Zwiebeln von Fritilaria (Coronaria) imperialis L. (Liliaceae) dargestelltes Alkaloïd. Es krystallisirt in kurzen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt bei 254°, ist in Wasser nur sehr wenig löslich, dagegen in Alkohol, besonders in heissem, leicht löslich, weniger in Aether, Benzol, Petroläther und Amylalkohol, sehr leicht in Chloro-

form. Es ist linksdrehend und bildet mit Säuren krystallinische, meist stark hygroskopische Salze. Seine physiologische Wirkung ist digitalinartig.

Jaborandi-Alkaloïde. Die Jaborandi-Blätter von Pilocarpus pennatifolius u. a. Pilocarpus-Arten enthalten 3 Alkaloïde: Pilocarpin, Pilocarpidin und Jaborin. Die falschen Jaborandi-Blätter (von Piper reticulatum) enthalten ein 4. Alkaloïd, das Jaborandin.

Pilocarpin, $C_{11}H_{16}N_2O_2$, wurde 1875 fast gleichzeitig von GERRARD und HARDY entdeckt. Es krystallisirt in freiem Zustande nur schwierig, gewöhnlich stellt es eine farblose, hygroskopische Masse vor. Zur Darstellung trocknet man den wässerigen Auszug der Blätter mit Magnesia ein, extrahirt dann mit Chloroform und entzieht dem letzteren das Alkaloïd durch angesäuertes Wasser. Das Rohpilocarpin ist ein Gemenge von Pilocarpin und Pilocarpidin. Man trennt beide indem man das Rohalkaloïd in salpetersaures Salz überführt, wobei das salpetersaure Pilocarpin auskrystallisirt, während das salpetersaure Pilocarpidin in Lösung bleibt. Im Gegensatz zu anderen Alkaloïden wird das Pilocarpin auch in starker Verdünnung durch Phosphormolybdänsäure und Jodjodkalium gefällt. Das reine Pilocarpin löst sich leicht in Aether, Chloroform, Alkohol und Wasser ohne alkalische Reaction. Es ist eine einsäurige Base, rechtsdrehend, wenig giftig. Seine physiologische Wirkung nähert sich der des Nicotins. — Erhitzt man Pilocarpin für sich auf 150°, so entstehen Jaborinsäure, $C_{19}H_{25}N_3O_5$, Jaborin und Pilocarpidin. Bei der Behandlung des Pilocarpins mit Aetzalkalien entstehen amorphe Salze der Pilocarpinsäure, $C_{11}H_{18}N_2O_3$, die beim Zuleiten von Kohlensäure oder Zugabe anderer Säuren wieder in Pilocarpin und Wasser zerfällt. Nach CHASTAING (1882) wird Pilocarpin durch rauchende Salpetersäure grösstentheils in salpetersaures Jaborandin, $C_{10}H_{12}N_2O_3 \cdot HNO_3$, übergeführt. Die Synthese des Pilocarpins realisirten HARDY und CALMELS 1886/7, indem sie aus Pyridinmilchsäure zunächst Pilocarpidin und hieraus durch Einführung einer Methylgruppe Pilocarpin darstellten.

Pilocarpidin, $C_{10}H_{14}N_2O_2$, wurde von HARNACK dargestellt, bildet eine sirupöse, in Wasser ziemlich lösliche Substanz. Es ist eine einsäurige Base, deren Salze leicht löslich und zum Theil krystallisirbar sind. Mit Säuren erhitzt verwandelt es sich in Jaboridin. Wirkt wie Pilocarpin.

Jaborin, $C_{22}H_{32}N_4O_4$ (nach HARNACK isomer mit Pilocarpin), ist amorph und weniger löslich in Wasser als Pilocarpin, bildet eine farblose, durchsichtige Masse, leicht löslich in Aether; gibt in Wasser und Weingeist leicht lösliche, nicht krystallisirbare Salze. Es ist stärker basisch als Pilocarpin und Pilocarpidin. Kleine Mengen lassen sich, auch neben Pilocarpin an der atropinartigen Wirkung auf's Froschherz erkennen, dessen Hemmungsapparate gelähmt werden.

Jaborandin (Jaboridin), $C_{10}H_{12}N_2O_3$, ist amorph und gleicht in seiner Wirkung wie das Jaborin vielfach dem Atropin.

Lantanin, Alkaloïd aus Lantana brasiliensis Link. (Verbenaceae). Bildet ein weisses, krystallinisches Pulver von stark bitterem Geschmack, löslich in Weingeist, gibt mit Säuren Salze. Wirkt wie Chinin.

Laurotetanin, ein von GRESHOFF in verschiedenen Lauraceen gefundenes Alkaloïd von strychninartiger Wirkung. Die Samen von Tetranthera citrata auf Java enthalten 1% Laurotetanin, ebenso die Stammrinde von Litsea chrysocoma Bl. Es ist Anfangs amorph, wird aber nach einigen Tagen im Exsiccator krystallinisch. Durch FRÖHDE's Reagens wird es mit indigoblauer Farbe gelöst, durch Wasserzusatz geht die Färbung in Gelb über. ERDMANN's Reagens färbt es Anfangs blau, darnach braun, Salpetersäure schmutzig-braun. In überschüssiger Kalilauge ist es löslich.

Leberthran-Alkaloïde. Im Dorschleberthran sind verschiedene Alkaloïde enthalten, welche jedoch noch wenig gekannt sind. BOUILLOT nennt ein Gemenge dieser Alkaloïde Pangaduin, es bildet eine krystallinische, in Weingeist lösliche Masse, welche statt Leberthran zur arzneilichen Anwendung empfohlen wurde. Von den einzelnen Alkaloïden sind am besten bekannt Asellin, $C_{25}H_{32}N_4$ (farblos, amorph, löslich in Weingeist und Aether, mit Säuren krystallisirende Salze gebend) und Morrhuin, $C_{19}H_{27}N_2$ (dick, ölig, in Wasser fast unlöslich, löslich in Weingeist und Aether). Das letztere soll die Wirkung des Leberthrans in erhöhtem Maasse besitzen.

Lobelin, $C_{18}H_{23}NO_2$, ein in Lobelia inflata (Lobeliaceae) enthaltenes Alkaloïd, das als deren wirksamer Bestandtheil angesehen wird. Es soll im Kraute an die Lobeliasäure gebunden sein. Das auf verschiedene Weise aus den Samen dargestellte Alkaloïd bildet ein hellgelbes, stark alkalisches, gewürzhaft riechendes und stechend tabakartig schmeckendes Oel, löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unter theilweiser Zersetzung flüchtig, an der

Luft verharzend. Das salzsaure Salz krystallisirt gut und ist in Wasser leicht löslich. Es wirkt lähmend auf das respiratorische Centrum, setzt die Temperatur herab und reizt die peripherischen, vasomotorischen Nerven.

Loturin wurde von HESSE aus der Loturrinde (von Symplocus racemosa Rxbg, Styraceae) erhalten. Krystallisirt aus Aether-Alkohol in langen glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 234°, die an der Luft weiss und opak werden. Es löst sich in Aether, Chloroform, Weingeist und Aceton, kaum in Wasser; sublimirt in Prismen. Wirkt adstringirend und fieberwidrig. — Ausser dem Loturin sind in der Loturrinde noch 2 andere Alkaloïde enthalten: das amorphe Loturidin und das aus Alkohol in Prismen, aus Aether in körnigen Massen krystallisirende Colloturin. Die Lösungen aller 3 Alkaloïde in verdünnten Mineralsäuren zeigen blauviolette Fluorescenz.

Lupinenalkaloïde finden sich im Kraute und den Samen aller bis jetzt chemisch geprüften Lupinenarten. Mit Sicherheit bekannt sind krystallinisches Lupinin, $C_{21}H_{40}N_2O_2$, wasserlösliche Krystalle vom Schmelzpunkt 68°, Siedepunkt 255°, von bitterem Geschmack und obstartigem Geruch; flüssiges Lupinidin, $C_8H_{15}N$; Arginin, $C_6H_{14}N_4O_2$; in der blauen Lupine findet sich nur die tertiäre, einsäurige, flüssige Aminbase Lupanin, $C_{15}H_{24}N_2O$; bildet eine schwach gelb gefärbte, honigartige Masse, die krystallisirt nicht zu erhalten ist. Es ist anzunehmen, dass die verschiedenen Lupinenarten verschiedene Alkaloïde enthalten, doch ist dies noch nicht mit Sicherheit bewiesen. Aus der weissen Lupine wurde neuerdings ein in monoclinen Prismen krystallisirendes Alkaloïd von der Zusammensetzung des Lupanins erhalten.

Lycin, $C_{15}H_{11}NO_2 + H_2O$, aus dem Bockshorn, Lycium barbarum L. (Solanaceae-Atropeae), dargestellt, ist identisch mit Betaïn (s. d.).

Lycopodin, $C_{32}H_{52}N_2O_3$, Alkaloïd im Kraute von Lycopodium complanatum L., von BÖDECKER (Annal. Chem. 208, 363) dargestellt. Bildet lange, farblose Prismen vom Schmelzpunkt 114 bis 115°, löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, von bitterem Geschmack.

Macleyin, $C_{20}H_{19}O_5$, eine von EYCKMANN aus Macleya cordata (Papaveraceae) dargestellte Substanz, die mit dem Protopin grosse Aehnlichkeit hat. Bildet farb-, geruch- und geschmacklose Blättchen. Liefert scharf und bitter schmeckende, in Wasser und Alkalien unlösliche, in kochendem Weingeist und Chloroform lösliche Salze. Wirkt hypnotisch.

Manacin (Franciscеïn), $C_{15}H_{23}N_4O_5$, ist in der Manacawurzel (von Franciscea uniflora, Solanaceae) enthalten. Lichtgelbes, hygroskopisches, bitteres Pulver, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Benzin, Chloroform und Amylalkohol. Wirkt excitirend, abführend und diuretisch.

Melolonthin, $C_5H_{12}N_2SO_3$, ist das Alkaloïd der Maikäfer (Melolontha vulgaris). Die Maikäfer werden mit Wasser ausgezogen, der Auszug aufgekocht, filtrirt und mit Bleiessig gefällt. Das entbleite Filtrat zur Abscheidung der Urate abgedampft und von diesen abfiltrirt. Bei weiterem Eindampfen erhält man ein Gemenge von Leucin und Melolonthin, dem man durch Kochen mit Alkohol von 70% das Leucin entzieht. Bildet seidenglänzende neutrale Krystalle, schwer in kaltem, leichter in warmem Wasser löslich, unlöslich in Alkohol oder Aether, leicht löslich in Alkalien und Mineralsäuren, schwer löslich in Essigsäure; zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen.

Menispermin, $C_{18}H_{24}N_2O_2$ (?), findet sich in den Schalen der Kokkelskörner (Menispermum Cocculus L.), ferner in der Wurzel von Menispermum canadense L. neben Oxyacanthin (Paramenispermin) und einem dritten krystallisirbaren Alkaloïde, dem Menispin. Die Schalen werden behufs Gewinnung der Alkaloïde mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht und das Filtrat mit Ammoniak gefällt. Durch Aether wird das Menispermin getrennt und bildet farb- und geschmacklose Prismen, löslich in Alkohol und Aether, nicht in Wasser, schmilzt bei 120°, ist nicht flüchtig, liefert mit Säuren gut kry-

stallisirbare Salze. Durch Schwefelsäure wird es gelb, mit Sulfomolybdänsäure gelblich gefärbt.

Menispin bildet ein weissliches, amorphes Pulver, das mit Schwefelsäure und Sulfomolybdänsäure zuerst braun wird, später verblasst.

Mercurialin, Alkaloïd aus Mercurialis annua L. (Euphorbiaceae), wurde mit Methylamin indentificirt.

Morrenin soll in der Wurzel von Morrenia brachystephana Griseb. (Asclepiadeae) enthalten sein. Es ist in Chloroform und in Amylalkohol vollständig löslich und bleibt beim Verdampfen des Lösungsmittels als dunkelbraunrothe, gelatinöse Masse von scharfem Geruch und äusserst bitterem Geschmack, zurück. Es schmilzt bei 106⁰ und ist auch in Alkohol und Wasser, aber nicht in Aether löslich.

Muawin, von Merck aus der Rinde des in Mozambique wachsenden Muawibaumes, dessen botanische Zugehörigkeit noch nicht festgestellt ist, gewonnenes Alkaloïd. Die Rinde ist sehr giftig und wird von den Eingeborenen zu Gottesurtheilen und Pfeilgiften verwendet. Das Muawin ist amorph, dick sirupförmig, leicht löslich in Weingeist, Aether und Chloroform. Mit Vanadinschwefelsäurebihydrat entsteht eine intensiv dunkelgrüne Färbung, welche vom Rande aus in ein schönes Dunkelblau übergeht. Später verwandelt sich das Blau von der Mitte aus in Gelb. Wasserzusatz blasst blos die Farben etwas ab. Das Bromid ist ein weisses, amorphes, in Wasser leicht lösliches Salz. Das Muawin soll digitalinartig wirken.

Muscarin (Oxycholin), $C_5H_{13}NO_2 + H_2O = (HO)N(CH_3)_3(CH_2CHO) + H_2O$, findet sich neben Cholin im Fliegenschwamm (Agaricus muscarius L.), dessen Gift es bildet. Man zieht die getrockneten Pilze mit Weingeist aus, verdampft, löst in Wasser, fällt mit Bleiessig und Ammoniak und hierauf die entbleite Flüssigkeit mit Kaliumquecksilberjodid. Man zerlegt den Niederschlag und bindet die freien Basen an Salzsäure und bringt die Hydrochloride auf Papier. Das Muscarinsalz zerfliesst und wird vom Papier eingesogen. Weiters erhält man Muscarin durch Oxydation von Cholin, $C_5H_{15}NO_2$, mit Salpetersäure. Es bildet zerfliessliche, alkalisch reagirende Krystalle, löslich in Alkohol, wenig in Chloroform, nicht in Aether. Gibt mit Bromwasser orangerothe Färbung. Muscarin ist ein starkes, herzlähmend wirkendes Gift.

Naregamin, von Hooper aus Naregamia alata (Meliaceae) isolirt. Es bildet ein amorphes, lichtbraunes Pulver und gibt mit Säuren krystallisirbare Salze. Wirkt emetisch.

Nasitorin, ein von Dupuy aus Lepidium sativum L. (Nasitor), der Gartenkresse, isolirtes Alkaloïd.

Nasturtin soll in der Brunnencresse, Nasturtium officinale (Cruciferae), enthalten sein.

Natrin (Whiteringin) soll in der „Natri“ genannten Droge (Stengel und Blätter von Solanum Goyanum, Solanum crispum, Solanum Tomatillo. Solanaceae) enthalten sein. Es ist in heissem Wasser und Alkohol löslich, in Aether und Chloroform unlöslich. Das Sulfat krystallisirt wie Chininsulfat. Wirkt antiperiodisch.

Nectandrin = Buxin.

Nupharin, $C_{18}H_{24}N_2O_2$, Alkaloïd aus der Wurzel von Nymphaea lutea L. (Nuphar luteum Sm.). Weisse, zerreibliche, geruchlose Masse vom Schmelzpunkt bei 65⁰, an sich geschmacklos, in saurer Lösung jedoch sehr bitter. Löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton und in verdünnten Säuren, unlöslich in Petroleumäther. Mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, bräunt sich die Lösung und nimmt nach und nach eine dunkelgrüne Färbung an. Auf Zusatz einiger Tropfen Wasser entsteht ein voluminöser gelbbrauner Niederschlag. Das Nupharin wirkt beruhigend, tonisirend und adstringirend.

Ormosin, ein aus Ormosia dasycarpa (Papilionacee) dargestelltes Alkaloïd. Kleine weisse Krystalle, die in Wasser und verdünnten Alkalien unlöslich, dagegen in Weingeist und Chloroform leicht löslich sind. Schmelzpunkt bei 80° C. Nach HARNACK hat das Ormosin eine narkotische, dem Opium ähnliche Wirkung.

Oxyacanthin siehe Berberis-Alkaloïde.

Palicurin wurde von PECKOLDT aus Palicurea Markgravii (Rubiaceae) isolirt.

Parabuxin siehe Buxin.

Paronychin ist nach SCHNEEGANS ein in Herniaria glabra L. enthaltenes Alkaloïd. Es bildet eine dicke, braune Flüssigkeit von widerlichem Geruch, in Wasser schwer löslich, in Aether und Alkohol leicht löslich.

Parthenicin (Parthenin) ist ein in Parthenium Hysterophorus, einer südamerikanischen Composite, gefundenes Alkaloïd. Es bildet prismatische, geruchlose, sehr bittere Krystalle, die in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht löslich sind. Das Parthenicin soll antipyretische Eigenschaften besitzen.

Pastinacin, ein flüchtiges Alkaloïd aus den Früchten des Pastinaks (Pastinaca sativa L., Umbellifere). Es wird durch Destillation der frischen Samen mit verdünnter Kalilauge erhalten, riecht weinartig und schmeckt wenig scharf.

Pauçin, $C_{27}H_{39}N_5O_5$, ist ein von MERCK (Jahresbericht 1894) aus den Pauçonüssen, den Früchten der im Congogebiete einheimischen Pentaclethra macrophylla, isolirtes Alkaloïd. Es bildet gelbe Blätchen, die unter Zersetzung bei 126° C. schmelzen, in Aether und Chloroform unlöslich. In alkalischer Lösung färbt es sich rasch nach einander braunroth und dunkelbraun.

Paytamin, $C_{21}H_{24}N_2O$, ein Alkaloïd der Paytarinde, findet sich darin neben Paytin (s. d.). Ist amorph, leicht löslich in Aether, bildet amorphe Salze.

Paytin, $C_{21}H_{24}N_2O + H_2O$, wird aus der weissen Chinarinde von Payta, die von einer Aspidospermaart abstammt, durch Extrahiren der letzteren mit Alkohol, Verdunstenlassen und Ausschütteln des Rückstandes mit Aether, nachdem zuvor Natriumcarbonat zugesetzt wurde, erhalten. Das Paytin bildet farblose, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol lösliche Krystalle, die bei 156° schmelzen. Es ist eine linksdrehende, einsäurige Base, gibt bei der Destillation mit Natronkalk Payton, eine indifferente, in gelben Blättchen oder Nadeln sublimirende Substanz. Bei der Einwirkung von Chlorkalklösung auf Paytin entsteht dunkelrothe Färbung, die später in Blau übergeht.

Pelletierin (Punicin), $C_8H_{15}NO$, Alkaloïd der Granatwurzelrinde (Punica granatum), in welcher es neben Isopelletierin, Methylpelletierin und Pseudopelletierin enthalten ist. Es ist der wirksamste Bestandtheil der Granatwurzel. Wird erhalten durch Behandeln der mit Kalkmilch angefeuchteten Wurzelrinde mit Chloroform. Der Chloroformauszug wird mit einer Säure geschüttelt und das erhaltene Gemisch der 4 Alkaloïde mit Natriumbicarbonat behandelt, welches das Methylpelletierin und das Pseudopelletierin, die beide unwirksam sind, abscheidet; dann wird das Pelletierin vom Isopelletierin mittest Aetzkali getrennt. Bildet eine farblose oder gelbliche, ölige, rechtsdrehende Flüssigkeit, die mit Säuren Salze bildet, in Wasser, Weingeist, Aether und Chloroform löslich. Spec. Gewicht 0·988. Siedepunkt bei 195°. Gibt mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat intensiv grüne Färbung. Wirkt anthelminthisch.

Isopelletierin (Isopunicin), $C_8H_{15}NO$, isomer mit Pelletierin, ist eine flüssige Base, die bei 195° siedet, in Alkohol, Aether und Chloroform löslich ist und sich von dem rechtsdrehenden Pelletierin durch seine Inactivität unterscheidet. Es besitzt bandwurmtreibende Wirkung.

Methylpelletierin, $C_9H_{17}NO$ oder $C_8H_{14}.CH_3.NO$. Farblose, rechtsdrehende, bei 215° siedende Flüssigkeit, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, etwas schwerer in Wasser.

Pseudopelletierin, $C_9H_{15}NO + 2 H_2O$, wird wie bei Pelletierin (s. d.) angegeben, isolirt und mit Methylpelletierin abgeschieden. Von diesem wird es getrennt, indem der Chloroformauszug mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, dann mit Kalihydrat nahezu gesättigt und nochmals mit Chloroform ausgeschüttelt wird; hierdurch geht das Methylpelletierin in Lösung, während das Pseudopelletierin im Rückstand verbleibt. Bildet farblose Prismen vom Schmelzpunkte 46°, Siedepunkt 246°, leicht löslich in Wasser, Weingeist, Aether und Chloroform, ist eine inactive starke Base, uud wird mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure intensiv grün, liefert krystallisirbare Salze. — Nach Ciamician und Silber ist es eine tertiäre Base, welcher sie den Namen Granatonin beilegen. Durch Reduction mittelst Natriummetall in alkoholischer Lösung entsteht daraus Granatolin, $C_9H_{17}NO$, weisse, bei 100° schmelzende Krystalle. Aus diesem entsteht durch Wasserentziehung mittelst Jodwasserstoffsäure Granatenin, $C_9H_{15}N$, eine dicke, bei 186° siedende Flüssigkeit.

Pelosin = Buxin.

Pereiro-Alkaloïde. Die Pereirorinde (von Geissospermum Vellozii Allem., Apocynaceae) enthält 3 Alkaloïde: Pereirin, Geissospermin und das erst kürzlich entdeckte Vellosin.

Pereirin, $C_{19}H_{24}N_2O$, wird erhalten, indem man die Rinde mit kochendem Weingeist auszieht, abdestillirt und das Extract mit Soda und Aether behandelt. Es bildet ein weissliches, amorphes, in Wasser wenig lösliches Pulver, das sich aber in Weingeist, Aether und Chloroform sehr gut löst. Schmilzt bei 124° unter Zersetzung. Mit Säuren gibt es gut krystallisirende Salze. Antiperiodicum.

Geissospermin, $C_{19}H_{24}N_2O_2 + H_2O$. Zur Darstellung wird der durch Auskochen der Rinde mit Alkohol gewonnene Auszug durch Abdestilliren vom Alkohol befreit, mit kohlensaurem Natron alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung mit Essigsäure geschüttelt gibt an diese die Alkaloïde ab. Zuletzt wird die essigsaure Lösung, mit Ammoniak alkalisch gemacht und wieder mit Aether geschüttelt. Während das zweite Alkaloïd, das Pereirin, in Lösung bleibt, fällt Geissospermin krystallinisch aus. Es bildet kleine, bei 160° unter Zersetzung schmelzende Krystalle, die in Wasser und Aether fast unlöslich sind, leicht löslich in heissem, wenig in kaltem Alkohol, linksdrehend, in eisenoxydhältiger, concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich. Mit concentrirter Salpetersäure wird es purpurroth. Das Geissospermin hebt durch Einwirkung auf das Hirn die willkürlichen Bewegungen, sowie durch seine Wirkung auf das Rückenmark die Reflexaction auf.

Vellosin, $C_{23}H_{28}N_2O_4$, wurde von Freund und Fauvet entdeckt. Das in Handel vorkommende Geissospermin erwies sich bei näherer Untersuchung als nicht identisch mit dem von Hesse zuerst isolirten und Geissospermin benannten Alkaloïde, weshalb Freund und Fauvet diese Base als Vellosin bezeichnen. Das Vellosin bildet gelblich gefärbte Krystalle, ist in Wasser nahezu unlöslich, in heissem Alkohol, Aether und Chloroform löslich. Schmelzpunkt 189°. Beim Kochen mit verdünnten Halogenwasserstoffsäuren geht es durch Zusammentreten zweier Molecüle unter Wasserabspaltung in amorphes Apovellosin ($C_{46}H_{54}N_4O_7$) über. Seine physiologische Wirkung gleicht fast völlig jener des Brucins.

Physostigmin s. Calabar-Alkaloïde.

Phytolaccin (Phytolaccacin) soll ein in der Wurzel von Phytolacca decandra L. (Phytolaccaceae) enthaltenes Alkaloïd sein. Es ist in Weingeist leicht, in Wasser schwer, in Aether und Chloroform fast gar nicht löslich.

Picramnin ist ein amorphes Alkaloïd aus der Rinde von Picramnia antidesma, der sogenannten Cascara amarga (Rutaceae); es ist löslich in Chloroform, wenig löslich in Aether und Benzin, unlöslich in Wasser und Alkalien. Die Salze sind amorph und in Wasser löslich.

Piliganin (Piligalin) ist in Lycopodium Saururus (Piligan genannt, Lycopodiaceae) enthalten, bildet eine weisse, gelbliche, durchscheinende Masse, die in Wasser, Weingeist und Chloroform löslich ist, in Aether aber nur wenig. Aus Petroläther lässt es sich in kleinen, weissen Nadeln erhalten, die bei 64—65° schmelzen; es entspricht wahrscheinlich der Formel $C_{15}H_{24}N_2O$; wirkt äusserst drastisch.

Pilocarpidin, Pilocarpin s. Jaborandi-Alkaloïde.

Piperin, $C_{17}H_{19}NO_3$, ist Piperylpiperidin, $C_{12}H_9O_3(C_5H_{10}N)$, und bildet das Alkaloïd der verschiedenen Pfefferarten und von Cubeba Clussii. Monocline Säulen, bei 129° schmelzend, wenig in kochendem Wasser, leichter in Alkohol und Aether, noch leichter in Benzol löslich, unlöslich in verdünnten Säuren, in concentrirter H_2SO_4 rubinroth löslich, inactiv, geschmacklos, in Alkohol gelöst scharf pfefferartig schmeckend, beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge in Piperidin und Piperinsäure zerfallend: $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O = C_5H_{11}N + C_{12}H_{10}O_4$. Das Piperidin soll sich auch im freien Zustande neben Piperin vorfinden. Piperin wird synthetisch erhalten durch Erwärmen der Benzollösungen von Piperidin und Piperinsäurechlorid.

Piturin, in der Pituripflanze (Duboisia Hopwoodii, Solanaceae) enthalten, wird durch Destillation eines schwefelsauren Auszuges der Blätter mit Natronlauge, Neutralisation des Destillates mit Salzsäure, Concentration, Versetzen mit Natronlauge, Ausschütteln mit Aether und Destillation der ätherischen Lösung im Wasserstoffstrom gewonnen. Das Piturin ist ein farbloses, bei 243° siedendes, mit Wasser, Aether, Alkohol mischbares Oel, welches wahrscheinlich dem Nicotin identisch ist. Wirkt narkotisch.

Porphyrin s. Alstonia-Alkaloïde.

Protopin s. Chelidonium-Alkaloïde.

Pseudoconydrin s. Conium-Alkaloïde.

Pseudoephedrin s. Ephedrin.

Ratanhin s. Angelin.

Ricinin, $C_{24}H_{32}NO_3$, soll ein in den Ricinussamen (Ricinus communis, Euphorbiaceae) enthaltenes Alkaloïd sein. Farblose Prismen von schwach bitterem Geschmack, leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether und Benzin, bildet mit Säuren krystallisirbare Salze. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure farblos, auf Zusatz von Kaliumdichromat wird die Lösung grün. Seine Existenz ist zweifelhaft.

Samandrin (Salamandrin), $C_{68}H_{60}N_2O_{10}$, das Gift des Salamanders, findet sich in dem moschusartig riechenden, giftigen Drüsensecrete von Salamandra maculata. Bildet eine krystallinische Substanz, die beim Trocknen amorph wird, und ist löslich in Wasser und Alkohol. Es hat giftige Eigenschaften, die es weder beim Kochen noch beim Trocknen verliert.

Sanguinarin s. Chelidonium-Alkaloïde.

Sarracenin soll in der Wurzel des nordamerikanischen Trompetenbaumes (Sarracenia purpurea L.) enthalten sein.

Scoparin, $C_{20}H_{20}O_{10}$ oder $C_{19}H_{16}O_8(OH)(OCH_3)$, wird mit Sparteïn verunreinigt gewonnen, indem man Spartium Scoparium L. kocht und die Abkochung eindampft und erkalten lässt, in Form einer Gallerte, welche nach einem umständlichen Reinigungsprocess getrocknet und in Alkohol gelöst wird; nach dem Verdunsten scheidet sich das Scoparin ab. Es bildet kleine, hellgelbe Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 202°, krystallisirt aus Alkohol mit $5H_2O$, welche bei 105° völlig entweichen, in kaltem Wasser wenig löslich, in heissem Wasser, Weingeist, Glycerin leicht löslich; in Ammoniak und Alkalien ist es mit gelbgrüner Farbe löslich und wird daraus durch Säuren unverändert ausgefällt, mit Chlorkalk wird es dunkelgrün. Wirkt diuretisch.

Sinapin, $C_{16}H_{23}NO_5$, im weissen Senfsamen als Sulfocyansinapin enthalten, wird am besten durch Fällen des alkoholischen Auszuges des Samens mit KCNS als Sulfocyansinapin, $C_{16}H_{23}NO_5 \cdot CNSH$, erhalten. Freies Sinapin ist sehr leicht zersetzlich (z. B. beim Kochen mit Alkalien) in Cholin, $C_5H_{15}NO_2$, und Sinapinsäure, $C_{11}H_{12}O_5$.

Sipirin, $C_{20}H_{25}NO_4$, soll eine in der Rinde von Nectrandra Rodiaei Schomb. (Bebeerurinde) sich findende, vom Bebeerin (Buxin) verschiedene Base sein. Bildet nach MACLAGAN ein röthliches Pulver vom Schmelzpunkt 180°, wenig löslich in Wasser, löslich in Weingeist und Aether. Mit heisser Sal-

petersäure behandelt gibt es ein gelbes Pulver, mit Chromsäure ein schwarzes Pulver. Besitzt fieberwidrige Eigenschaften.

Somniferin, ist ein aus Withania somnifera dargestelltes Alkaloïd, welches hypnotische Wirkung besitzt.

Sophorin ist ein von WOOD aus den Samen von Sophora speciosa Benth. durch Ausziehen mit Weingeist erhaltenes Alkaloïd. Bildet grauweisse Krystalle von alkalischer Reaction, löslich in Wasser, Aether und Chloroform. Das Chlorhydrat ist ein krystallinisches Salz. Mit Eisenchlorid gibt es eine blaurothe Färbung. Es soll hypnotische Eigenschaften besitzen.

Sparteïn, $C_{15}H_{26}N_2$. Alkaloïd aus dem Besenginster, Spartium scoparium, in welchem es sich neben Scoparin (s. d.) vorfindet, 1851 von STENHOUSE entdeckt. Seine Darstellung erfolgt durch Ausziehen der gepulverten Pflanze mit Weingeist von 60°, Destilliren, Behandeln des Rückstandes mit Weinsäure und der filtrirten weinsauren Lösung mit Kaliumcarbonat bis zur Sättigung, worauf mit Aether das Sparteïn aufgenommen und gereinigt wird. — Bildet eine dickflüssige, ölige, schwach anilinartig riechende, sehr bittere Flüssigkeit, die in Wasser nur wenig, dagegen leicht in Weingeist, Aether und Chloroform löslich ist. Es siedet ohne Zersetzung bei 311° (bei 723 *mm*), ist linksdrehend und stellt eine zweisäurige zweifach tertiäre Base vor. Durch Neutralisation der Base mit Säuren, Abdampfen und Krystallisiren bildet sie gut krystallisirende nadelförmige Salze. Durch Reduction des Sparteïn mit Zinn und Salzsäure bildet sich Dihydrosparteïn, $C_{15}H_{28}N_2$, eine ölige Flüssigkeit, welche bei 281—284° siedet und den Charakter einer secundären Base besitzt. Durch directe Oxydation des Sparteïns und Ausschütteln der Reactionsflüssigkeit mit Chloroform entsteht Oxysparteïn, $C_{15}H_{24}N_2O$. Bildet weisse, etwas hygroskopische Nadeln vom Schmelzpunkt 83—84°, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform. Sparteïn und Oxysparteïn wirken digitalinartig.

Spigelin soll ein in Spigelia marylandica L. (Loganiaceae) enthaltenes Alkaloïd sein.

Stachydrin. Die Wurzelknollen von Stachys tuberifera enthalten nach PLANTA und SCHULZE (Arch. d. Pharm. 1893, S. 305) neben Stachyose, Glutamin und Tyrosin zwei stickstoffhaltige organische Basen, von denen die eine, das „Stachydrin" näher untersucht wurde. Dasselbe schmilzt nach dem Trocknen bei 210°. Es wird durch Phosphorwolframsäure krystallinisch, durch Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure gelblich, Pikrinsäure gelb, Kaliumwismutjodid roth gefällt. Die Zusammensetzung des Chlorhydrates ist $C_7H_{13}NO_2 \cdot HCl$. Das Stachydrin ist dem Betaïn in seinen Reactionen sehr ähnlich, stellt aber kein Homologes desselben vor.

Staphisagrin s. Delphinium-Alkaloïde.

Sumbulin soll ein in der Sumbulwurzel (von Euryangium Sumbul, Umbelliferae) enthaltendes Alkaloïd sein.

Surinamin = Angelin.

Taxin, $C_{37}H_{52}NO_{10}$, Alkaloïd des Eibenbaumes (Taxus baccata L.), wird erhalten durch Extraction der Blätter und Samen mit Aether und Versetzen der mit säurehältigem Wasser ausgeschüttelten ätherischen Lösung mit Ammoniak. Es bildet ein amorphes, weisses, in concentrirter H_2SO_4 mit purpurvioletter Farbe sich lösendes Pulver vom Schmelzpunkt 82°, löslich in Aether, Alkohol, Benzin und Schwefelkohlenstoff, kaum in Wasser, nicht in Petroläther; bildet mit Säuren wasserlösliche, schwer krystallisirende Salze. Es ist giftig.

Temulin nennt HOFMEISTER ein Alkaloïd, welches er aus dem Taumelloch (Lolium temulentum L.) dargestellt hat und als das toxische Princip desselben ansieht. Das auf umständlichem Wege in Form eines Sirups aus dem Samen erhaltene Alkaloïd (s. Arch. f. exp. u. Path. Pharm. Bd. 30,

Heft 3, 4) ist in Wasser sehr leicht löslich, reagirt alkalisch und nimmt leicht Kohlensäure auf. Die Base gibt gut krystallisirende Salze, von welchen das Temulinchlorid der Formel $C_7H_{12}N_2O . 2HCl$ entspricht. Es krystallisirt in achteckigen breiten, bis 10 *mm* langen Tafeln, die in Wasser sehr leicht löslich, in wasserfreiem Alkohol, in Aether und Chloroform unlöslich sind.

Thalictrin, Alkaloïd aus Thalictrum macrocarpum (Ranunculaceae). Es bildet farblose, in Weingeist, Aether und Chloroform lösliche, in Wasser unlösliche Krystallnadeln, welche dem Aconitin ähnlich, aber viel schwächer wirken.

Theobromin (Dimethylxanthin), $C_7H_8N_4O_2$ oder $C_5H_2 . (CH_3)_2N_4O_2$, findet sich im Cacao und in den Colanüssen. Wurde 1841 zuerst von Woskressewsky dargestellt. Zur Darstellung verwendet man am besten entölte Cacaomasse oder Cacaoschalen, die man mit heissem Wasser erschöpft. Die Auszüge werden mit Bleiessig gefällt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff entbleit, mit Magnesiumoxyd eingetrocknet und der gepulverte Rückstand mit kochendem Weingeist erschöpft. Theobromin ist ein farbloses, krystallinisches Pulver von bitterem Geschmack, sublimirt unzersetzt bei 290°, löst sich bei 100° in 150 Th. Wasser, schwer in Weingeist und Aether, leichter in kochendem Chloroform; in Petroläther ist es unlöslich. Die Lösungen reagiren neutral. In wässerigen Alkalien ist es leicht löslich; durch Säuren und durch Kohlensäure wird es wieder gefällt. Theobromin gibt sowohl mit Säuren, wie mit Basen salzartige Verbindungen. Die Säureverbindungen krystallisiren gut, besitzen saure Reaction und werden durch Lösen in viel Wasser zerlegt. — Reactionen: In Lösungen von Theobrominsalzen bewirken Phosphormolybdänsäure, Platin- und Goldchlorid Fällungen, Sublimat, Jodjodkalium und Gerbsäure Trübungen, während Pikrinsäure und Mayer's Reagens keine Abscheidung bewirken. — Die Wirkung ist dem Coffeïn analog, nur schwächer. Die Verbindung von gleichen Molecülen Theobromin-Natrium und salicylsaurem Natrium findet als geschätztes Diureticum unter dem Namen „Diuretin“ arzneiliche Anwendung.

Theophyllin (Dimethylxanthin), $C_7H_8N_4O_2 + H_2O$, eine von Kossel aus Theeextract dargestellte neue Base, welche in geringen Mengen neben Theïn (Coffeïn) im Thee vorkommt. Es ist krystallinisch, verliert bei 100° sein Krystallwasser, schmilzt bei 264° und sublimirt bei höherer Temperatur. Es stimmt in vieler Hinsicht (auch in der Zusammensetzung) mit dem Theobromin überein.

Timboïn, $C_{27}H_{26}O_8$, ist das scharfe, giftige, narkotische Alkaloïd der Wurzelrinde von Paullinia pinnata (Sapindaceae), in Brasilien Timbó genannt und als Fischgift benutzt. Es ist ein Nervengift.

Toxiseneceïn ist nach Velez ein in Senecio tolucanus enthaltenes giftiges Alkaloïd. Es krystallisirt in schiefen Prismen und wirkt tetanisirend.

Trianospermin (Tayuyin) ist in der Tayuyawurzel (von Trianosperma ficifolia, Cucurbitaceae) enthalten. Es bildet eine grünlichgelbe, sehr bittere Masse, welche bei 49° schmilzt, saure Reaction zeigt und sich in Alkalien, Wasser und Weingeist löst.

Trigonellin, $C_7H_7NO_2$, wurde 1885 von Jahns aus dem Bockshornsamen (von Trigonella Foenum graecum L., Papilionaceae) dargestellt. Es krystallisirt aus Alkohol in farblosen Prismen mit 1 Molecül H_2O, ist sehr hygroskopisch, leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, unlöslich in Aether und Chloroform. Seine Lösungen sind neutral und besitzen einen schwach salzigen Geschmack. Bei raschem Erhitzen schmelzen die wasserhaltigen Krystalle bei 130° in ihrem Krystallwasser, die wasserfreie Base zersetzt sich bei 200°. In der wässerigen Lösung erzeugt Jodkaliumwismutjodid und verdünnte Schwefelsäure einen krystallinischen ziegelrothen Niederschlag. Seiner chemischen Structur nach ist es das Methylbetaïn der Nicotinsäure

$C_5H_4<^{CO-}_{N(CH_3)}> O + H_2O$ und wurde auch synthetisch aus Nicotinsäure dargestellt. Es soll als Tonicum und Carminativum wirken.

Tulipiferin ist ein in der Rinde von Liriodendron tulipifera L. (Magnoliaceae) enthaltenes Alkaloïd. Es ist krystallinisch, farb-, geruch- und geschmacklos, löslich in Wasser und verdünnten Säuren, wird aus den Lösungen seiner Salze durch Ammoniak gefällt und löst sich im Ueberschuss des Fällungsmittels. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich anfangs gelb, später roth, mit Schwefelsäure und Salpetersäure hellroth, mit FRÖHDE's Reagens hellgrün. Es soll toxisch sein und antifebrile Wirkung haben.

Tulipin, Alkaloïd aus Tulipa Gesneriana (Liliaceae), von GERRARD dargestellt. Es ist weiss, amorph, löslich in Weingeist und Aether, unlöslich in Wasser. Es vermehrt die Speichelabsonderung und wirkt als heftiges Gift auf das Rückenmark wie Veratrin, Colchicin und Scillitin.

Tylophorin, ein von D. HOOPER aus der Wurzel von Tylophora asthmatica (Asclepiadaceae) durch Behandeln des alkoholischen Extractes mit Wasser, Versetzen des Filtrats mit Ammoniak und Ausschütteln des dadurch entstandenen Niederschlags mit Aether erhalten. Es ist krystallinisch und liefert mit Säuren gut krystallisirende Salze. In Wasser ist es nur spärlich löslich, löst sich dagegen in Alkohol und Aether mit alkalischer Reaction. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit röthlich-brauner Farbe, die in roth, dann grün und schliesslich indigblau übergeht. Mit Salpetersäure färbt es sich zuerst purpurn, dann nach völliger Lösung orangefarben. Salzsäure löst es mit gelber, FRÖHDE's Reagens mit saftgrüner Farbe.

Ulexin, aus den Samen von Ulex europaeus von GERRARD dargestellt, ist identisch mit Cytisin (s. d.).

Ustilagin soll ein aus Mais-Mutterkorn (Ustilago Maydis) dargestelltes weisses, bitteres, krystallinisches, in Wasser, Weingeist und Aether lösliches Alkaloïd sein, das krystallisirende Salze bildet.

Valerin (Valerianin) und Chatinin sind 2 Alkaloïde der Baldrianwurzel (Valeriana officinalis L.) über die nichts Näheres bekannt ist. Chatinin gibt mit Säuren gut krystallisirbare Salze.

Vasicin ist nach HOOPER ein in den Blättern von Adhatoda vasica Nees (Justicia Adhatoda L., Acanthaceae) enthaltenes Alkaloïd. Es bildet weisse, durchscheinende Krystalle, geruchlos, von bitterem Geschmack, löslich in Wasser und Aether, weniger in Weingeist. Es ist flüchtig und liefert mit Säuren krystallinische Salze. Die wässerige Lösung reagirt alkalisch und gibt mit Kaliumquecksilberjodid, Jodjodkaliumlösung und NESSLER's Reagens Niederschläge.

Vellosin s. Pereiro-Alkaloïde.

Vicin, $C_{28}H_{51}N_{11}O_{21}$, ist in den Samen der Wicke (Vicia sativa) neben Convicin enthalten. Bildet feine, büschelförmig vereinigte Nadeln, schwer löslich in Wasser und Weingeist, leicht in Alkalien. In Salpetersäure quillt es kleisterartig auf und zeigt beim Eindampfen einen violetten Rand. Beim Kochen mit verdünnten Säuren oder verdünnter Kalilauge entsteht Divicin, $C_{31}H_{50}N_{30}O_{16}$. Mit Säuren gibt es krystallinische Verbindungen.

Convicin, wird aus den Mutterlaugen nach Abscheidung des Vicins erhalten und bildet rhombische Blättchen, die in Wasser und Alkohol wenig löslich sind. Die wässerige Lösung wird durch Quecksilberoxydnitrat gefällt.

Xanthoxylin, wurde von HECKEL & SCHLAGDENHAUFEN aus Xanthoxylum fraxineum (Rutaceae) dargestellt. Bildet gelbliche, bittere Krystalle, löslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in Aether und Benzol. Mit concentrirter Schwefelsäure gibt es eine rothe, mit concentrirter Salpetersäure eine gelbe Färbung. Wirkt antiperiodisch. — Xanthoxylin wurde auch ein indifferenter Stoff aus dem japanischen Pfeffer (Xanthoxylum piperitum) genannt.

A. BRESTOWSKI.

Alkohole. Die Entdecker des Alkohols, der der ganzen Körperclasse den Namen gegeben hat, sind wohl die Araber gewesen. Sie fanden, dass der Wein bei der Destillation eine wasserhelle Flüssigkeit gebe, die ganz im Gegensatz zum Ausgangsmaterial, mit der merkwürdigen Eigenschaft, brennbar zu sein, ausgestattet ist. Im Laufe der Zeit lernte man dann, dass der Alkohol nicht nur aus vergohrenem Traubensaft, sondern auch aus allen anderen vergohrenen Substanzen gewinnbar ist.

Nachdem man darauf bei wissenschaftlichen Arbeiten eine Anzahl von Körpern kennen gelernt hatte, die sich in chemischer Beziehung ihm ähnlich verhalten, übertrugen DUMAS und PÉLIGOT in den dreissiger Jahren diesen Namen als Gattungsbegriff auf eine ganze Reihe von Substanzen.

In chemischer Beziehung ist allen Alkoholen die Hydroxylgruppe, d. h. der einwerthige Rest des Wassers OH, gemeinsam. Nun leitet man doch alle organischen Körper der leichten Uebersichtlichkeit halber von den zugehörigen Kohlenwasserstoffen her, (siehe im Artikel Kohlenstoffverbindungen, Structur der:) und so kommen wir zum einfachsten Alkohol, wenn wir im einfachsten aller Kohlenwasserstoffe, dem Methan CH_4 ein H durch OH ersetzen; das führt zum

Methylalkohol, $CH_3 . OH$. Dieser ist weit länger bekannt als unsere jetzige Nomenclatur gebräuchlich ist, und heisst von Alters her „Holzgeist“, weil er aus dem Destillat, welches man bei der trockenen Destillation von Hölzern erhält, zuerst dargestellt wurde. Bei der Destillation des Holzes tritt er aber im Gemisch mit einer sehr grossen Anzahl anderer Producte zusammen auf, von denen die Essigsäure das wichtigste ist. Die Trennung von dieser wird so bewirkt, dass das rohe Destillat mit Kalk oder Natriumcarbonat neutralisirt wird, worauf bei einer erneuten Destillation das essigsaure Alkali zurückbleibt, während wasserhaltiger Holzgeist mit theerigen Producten verunreinigt übergeht. Die völlige Trennung von diesen, die im Grossen durch Rectification über Kalk zu erreichen gesucht wird, bietet grosse Schwierigkeiten. Chemisch reiner Holzgeist ist so wohl gar nicht zu erzielen. Dessen Darstellung lehrte erst WÖHLER. Sie beruht darauf, dass der Methylalkohol mit der Oxalsäure

$$\begin{array}{c}COOH\\|\\COOH\end{array} + 2\,CH_3 . OH = \begin{array}{c}COO . CH_3\\|\\COO . CH_3\end{array} + 2\,H_2O$$

Oxalsäure — Methylalkohol — Oxalsäure-dimethylester — Wasser

zum sehr gut krystallisirenden Oxalsäuredimethylester zusammentritt, dessen völlige Reinigung durch Umkrystallisiren keine Schwierigkeiten bereitet. Die Wiederabscheidung aus ihm durch Verseifen des Ester (siehe den Artikel Aether und Ester) liefert dann den Methylalkohol in chemisch reinem Zustande.

Der reine Methylalkohol siedet bei 58·6° und hat das spec. Gew. 0·81.

Der Holzgeist findet seine hauptsächlichste Verwendung in der Theerfarbenindustrie, in der er die nöthigen Methylgruppen zu liefern hat. Ausserdem dient er in grossen Massen zum Denaturiren des Spiritus. Natürlich braucht er für letzteren Zweck nicht erst besonders kostspieligen Reinigungsverfahren unterworfen zu werden, und ist die von ihm zu verlangende Beschaffenheit gesetzlich festgestellt.

Aethylalkohol. Der nächste dem Methan homologe Kohlenwasserstoff ist das Aethan $CH_3 . CH_3$, und so ist der erste homologe Alkohol der Aethylalkohol $CH_3 . CH_2 . OH$. Dies ist der Alkohol par excellence, der in verdünntem Zustande, und durch von seiner Verarbeitung herrührende (wie beim Cognac) oder künstliche Zusätze (wie bei allen Liqueuren) schmackhaft gemacht, den Trinkbranntwein bildet.

Die älteste Quelle für ihn bildet die Destillation des Weines. Da er leichter flüchtig ist als Wasser, geht er mit den zuerst überdestillirenden Antheilen über.

Durch Auspressen der Weintrauben erhält man eine Traubenzucker enthaltende Flüssigkeit. Beim Stehen an der Luft fallen Hefepilze in dieselbe, und veranlassen jenen Zerfall des Traubenzuckers, den wir Gährung nennen, einen Process, durch welchen er in Alkohol und Kohlensäure zerlegt wird:

$$\underset{\text{Traubenzucker}}{C_6H_{12}O_6} = \underset{\text{Alkohol}}{2\,C_2H_5.OH} + \underset{\text{Kohlensäure.}}{2\,CO_2}$$

Hier ist zu bemerken, dass in geringer Menge bei diesem Vorgange sich eine Anzahl von Nebenproducte wie Glycerin u. s. w. bilden.

Auf diesem Wege entsteht aus der anfangs rein süssen Flüssigkeit ein berauschendes Getränk, eben der Wein.

Bei der verhältnismässigen Leichtigkeit, mit welcher sich Stärkemehl in Traubenzucker verwandeln lässt, können alle stärkemehlhaltigen Materialien ebenfalls zur Alkoholgewinnung dienen, und hängt ihre Verwendung zu dem Zwecke von ihrer Billigkeit und der Leichtigkeit, mit der sie sich verarbeiten lassen, ab.

Wir wollen hier Näheres über die in Mitteleuropa zu so hoher Ausdehnung und Vervollkommnung gelangte Gewinnung des Spiritus aus Kartoffeln mittheilen, wobei bemerkt sei, dass die Fabrication aus anderen Materialien wie Getreide, Mais, Hirse schliesslich auf denselben Grundprincipien beruht. Die Stärke geht nach der (schematischen) Gleichung:

$$\underset{\text{Stärke}}{C_6H_{10}O_5} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Traubenzucker}}{C_6H_{12}O_6}$$

unter passenden Bedingungen, indem sie einmal die Elemente des Wassers aufnimmt, in Zucker über. Zur Freilegung der einzelnen Stärkekörnchen der Kartoffeln dient jetzt allgemein folgendes Verfahren. Die Kartoffeln werden in einem Kessel mit etwa vier Atmosphären Ueberdruck gekocht, und sodann der Inhalt desselben plötzlich durch ein an seinem Boden befindliches Ventil abgelassen. Das sich auch innerhalb der Knollen unter dem Ueberdruck befindende circa 140—150° heisse Wasser verwandelt sich nun plötzlich in Dampf, und die so eintretende völlige Sprengung der Kartoffeln bewirkt die für eine gute Ausbeute nöthige möglichst vollkommene Freilegung der Stärkekörnchen.

Zur Ueberführung der Stärke in Zucker für den Zweck der späteren Alkoholgewinnung dient die Diastase, jenes Ferment, welches sich beim Keimen der Gerste bildet, und welches man in Form von Malz der mit Wasser übergossenen Stärke zufügt. Hefe veranlasst dann die Gährung der zuckerhaltigen Lösung, die also nach Beendigung derselben den Alkohol enthält. Zu seiner Trennung von der übrigen Flüssigkeit wird er abdestillirt, und die so sehr vervollkommten Apparate für diesen Zweck gestatten ihn durch Rectification sogleich recht hochprocentig und möglichst frei von Begleitern zu gewinnen. Alkohol hat aber die Eigenschaft etwa 4 Proc. Wasser so festzuhalten, dass sie nicht mehr auf dem Wege der fractionirten Destillation, sondern nur noch auf Umwegen, ihm entzogen werden können. Im Laboratorium verfährt man zu dem Zweck so, dass man ihn mit grösseren Mengen Aetzkalk etwa 24 Stunden stehen lässt, welcher ihm während der Zeit sein Wasser entzieht, und ihn sodann aus dem Wasserbade destillirt. In der Technik bedient man sich des Chlorcalciums unter Verwendung kupferner Gefässe. Vom Chlorcalcium braucht man weit geringere Mengen, doch muss man zum Gewinnen allen Alkohols höher erhitzen können, als es die Glasgefässe des Laboratoriums gefahrlos gestatten. Man fängt bei dieser Destillation den bei 78·3° übergehenden Theil des Alkohols als absoluten Alkohol für sich auf. Steigt dann das Thermometer, so kommt nunmehr Alkohol mit etwas Wasser, welches das

Chlorcalcium hergibt, und dies Gemisch wird einer nächsten Portion wieder hinzugefügt.

Der absolute Alkohol ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von erfrischendem Geruch und brennendem Geschmack. Sein specifisches Gewicht beträgt nach MENDELEJEFF auf Wasser von 4° bezogen bei 15° 0·79367. Mit Wasser mischt er sich in allen Verhältnissen und aus einer specifischen Gewichtsbestimmung dieser Mischung lässt sich der Gehalt an absolutem Alkohol im Gemisch feststellen. Dies ist durchaus nicht bei allen mit Wasser mischbaren Mischungen der Fall, so lässt sich der Gehalt eines Essigs an Essigsäure durch das specifische Gewicht nicht ermitteln.

Die Bestimmung führt man mittels Aräometer aus und ersieht sodann aus einer Tabelle den Procentgehalt.

Tabelle der Gewichtsprocente alkoholischer Flüssigkeiten nach MENDELEJEFF bezogen auf Wasser von 4° = 100000.

Gewichtsprocente an absolutem Alkohol	Specifisches Gewicht bei 20°	Gewichtsprocente an absolutem Alkohol	Specifisches Gewicht bei 20°	Gewichtsprocente an absolutem Alkohol	Specifisches Gewicht bei 20°
0	99831	35	94514	70	86781
5	98945	40	93511	75	85580
10	98195	45	92493	80	84366
15	97527	50	91400	85	83115
20	96877	55	90275	90	81801
25	96185	60	89129	95	80433
30	95403	65	87961	100	78945

Absoluter Alkohol ist so stark hygroskopisch, dass er aus der Luft Feuchtigkeit anzieht, aber auch nur hochprocentiger Alkohol entzieht nassen Gegenständen ihr Wasser. Aus diesem Grunde ist er das ausgezeichnetste Conservirungsmittel für anatomische Präparate, die er so vor Fäulnis bewahrt, und andererseits erklärt diese Eigenschaft die Giftwirkung des absoluten Alkohols. Seine wasserentziehende Kraft bringt eben lebendes Gewebe in kürzester Zeit zum Absterben.

Die Rolle, welche alkoholhaltige Getränke als Genussmittel spielen, an dieser Stelle besonders zu besprechen, ist wohl nicht nöthig. Wir wollen hier nur den Alkoholgehalt verschiedener Getränke (nach BEILSTEIN, Handb. der organ. Chem. III. Aufl. 1, 227) anführen:

Rheinwein	8·4—10·0	Volumproc.	Porter	4·2	Volumproc.
dtto geringere Sorte	7·8—8·4	„	Ale	8·9	„
Bordeaux	10·5	„	Genever	51·6	„
Malaga	12·5	„	Cognac	50—54	„
Tokayer	16·84	„	Whisky	54·3	„
Xeres	20·96	„	Kirschwasser	50—58	„
Portwein	15·0	„	Arac	60	„
Bier	2·9	„	Rum	73—77	„
Bockbier	4·0	„			„

Der an das Aethan als nächstes Homologe sich anreihende Kohlenwasserstoff ist das Propan $CH_3 - CH_2 - CH_3$. Dieser vermag schon zwei isomere Alkohole zu liefern, je nach der Stelle, an welcher die Hydroxylgruppe für ein Wasserstoffatom eintritt, nämlich den Propylalkohol $CH_3 - CH_2 - CH_2.OH$ und den Isopropylalkohol $CH_3 - CH.OH - CH_3$.

Propylalkohol. Normaler oder primärer Propyl-Alkohol wurde im Fuselöl des Tresterbranntweins gefunden, später im Rohspiritus nachgewiesen, aus dem er jetzt auch vielfach gewonnen wird. Synthetisch wurde er von ROSSI vom Aethylalkohol aus dargestellt. In sehr geringer Menge entsteht er auch bei der Glyceringährung durch Spaltpilze. Er ist eine klare, farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die in Geruch und Geschmack sehr an Weingeist erinnert, mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbar. Siedet bei 96°. Durch Chrom-

säure wird er zunächst zu Propionaldehyd, $C_2H_5 . CHO$, dann zu Propionsäure $C_2H_5 . CO_2H$ oxydirt.

Secundärer oder Isopropylalkohol entsteht durch Einwirkung von Natrium-Amalgam auf Aceton und Propylenoxyd, ferner durch Kochen der wässerigen Lösung des Isopropylaminnitrites, sowie durch Erhitzen von Isopropyljodid mit Wasser und einem Ueberschuss von Bleihydroxyd am Rückflusskühler. Farblose Flüssigkeit von alkoholischem, dabei etwas an Aceton erinnerndem Geruch, die mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar ist, bei 83° siedet und durch Oxydationsmittel in Aceton umgewandelt wird.

Und auch den nächst höheren Kohlenwasserstoff müssen wir noch heranziehen. Mit den von ihm ableitbaren vier Isomeren erschöpft sich dann die Reihe der in den theoretischen Beziehungen, die wir gleich erörtern wollen, möglichen von einander abweichenden Alkohole, während die höheren Kohlenwasserstoffe natürlich Muttersubstanzen weiterer zahlreicher Alkohole sind.

Der Kohlenwasserstoff, das Butan, $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$ kann liefern:

$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 . OH$
Normaler Butylalkohol

$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\rangle CH - CH_2 . OH$
Isobutylalkohol

$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 - CH_2 \end{matrix}\right\rangle CH . OH$
Methyläthylcarbinol

$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 - \\ CH_3 \end{matrix}\right\rangle C . OH$
Trimethylcarbinol.

Butylalkohol. Normaler Butylalkohol (Propylcarbinol) entsteht bei der durch Spaltpilze bewirkten Gährung des Mannits und Glycerins und bildet eine farblose, dickliche, angenehm riechende, in Wasser lösliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 0·809 bei 20°, die bei 116·8° siedet und bei der Oxydation in normale Buttersäure übergeht. Der secundäre Butylalkohol (Methyläthylcarbinol), auch Butylenhydrat genannt, ist eine stark riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0·827 bei 0°, die bei 98—100° siedet und bei der Oxydation Methyläthylketon liefert. Von den beiden Alkoholen des Isobutans bildet der Isobutylalkohol (Isopropylcarbinol), auch Gährungsbutylalkohol genannt, eine farblose, fuselig riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0·802, die bei 108·4° siedet und in Wasser ziemlich löslich ist. Er findet sich im Fuselöl (aus Runkelrübenspiritus, Weintrestern, Fruchtbranntwein) und liefert bei der Oxydation Isobuttersäure. Der tertiäre Butylalkohol (Trimethylcarbinol), ist in geringer Menge im Fuselöl enthalten.

Eine Betrachtung der Formeln lehrt, dass die Hydroxylgruppe OH in einigen Alkoholen an einem Kohlenstoffatom sitzt, das nur mit einem weiteren Kohlenstoffatom verbunden ist, und neben der OH Gruppe zwei Wasserstoffatome trägt, wie z. B. im Aethylalkohol $CH_3 . CH_2 . OH$ oder im normalen Butylalkohol $CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . OH$. Im Isopropylalkohol $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\rangle CH . OH$ ist dagegen neben der Hydroxylgruppe nur noch 1 Wasserstoffatom vorhanden, während das Kohlenstoffatom mit zwei anderen Kohlenstoffatomen verbunden ist, und im Trimethylcarbinol hängt das Kohlenstoffatom, welches die OH-Gruppe trägt, gar an drei Kohlenstoffatomen, und neben der Hydroxylgruppe ist gar kein Wasserstoff mehr vorhanden.

Diese drei Arten von Alkoholen sind Repräsentanten der drei in dieser Beziehung möglichen Classen, wir unterscheiden sie als primäre, secundäre und tertiäre Alkohole, und namentlich das abweichende Verhalten, welches sie gegenüber Oxydationsmitteln zeigen, ist von grösster Wichtigkeit.

Primäre Alkohole liefern bei der Oxydation einen Aldehyd, der weiter zu einer Säure von gleichem Kohlenstoffgehalt oxydirt werden kann z. B.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C . H_2 . OH \end{matrix} + O = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C . O . H \end{matrix} + H_2O \qquad \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C . O . H \end{matrix} + O = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C . O . O . H. \end{matrix}$$

Aethylalkohol — Aethylaldehyd — Aethylaldehyd — Essigsäure.

Secundäre Alkohole liefern bei der Oxydation ein Keton, und bei dem Versuch der weiteren Oxydation tritt Zerfall der Kohlenstoffkette ein, indem der Uebergang der Ketongruppe CO in die Gruppe COOH, welche die sauren Eigenschaften organischer Verbindungen bedingt, natürlich durch einfache Sauerstoffzufuhr unmöglich ist:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_3 \end{array} + O = \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array} + H_2O$$

Secundärer Propylalkohol — Aceton.

Tertiäre Alkohole lassen sich ohne Zerfall der Kohlenstoffkette überhaupt nicht oxydiren.

Wie die Kohlenstoffketten im Uebrigen beschaffen sind, hat auf diese Art der Eintheilung der Alkohole gar keinen Einfluss. So hat der Allylalkohol die Formel $CH_2:CH.CH_2.OH$, zwei Kohlenstoffatome der Kette sind mit einander doppelt gebunden. Da aber das Kohlenstoffatom, welches die Hydroxylgruppe trägt, nur mit einem weiteren Kohlenstoffatom verbunden ist, also noch zwei Wasserstoffatome neben der Hydroxylgruppe trägt, haben wir es mit einem primären Alkohol zu thun, und so liefert dieser Alkohol den entsprechenden Aldehyd:

$CH_2:CH.C.O\,H$ (Allylaldehyd (Acroleïn)) und die entsprechende Säure $CH_2:CH.C.O.O.H.$ (Acrylsäure.)

Amylalkohol. Mit der Anzahl der Kohlenstoffatome im Kern wächst die Menge der isomeren Alkohole sehr rasch, so leiten sich vom Kohlenwasserstoff Pentan C_5H_{12} acht von ihnen her. die als Amylalkohole bezeichnet werden. Sie entstehen theilweise als Nebenproducte bei der Gährung des Traubenzuckers, und sind deshalb im gewöhnlichen Alkohol enthalten, wenn dieser nicht sorgfältig von ihnen, die im gewöhnlichen Leben den Namen „Fuselöl" führen, gereinigt ist. Die Möglichkeit ihrer Bildung aus dem Traubenzucker ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$\underset{\text{Traubenzucker}}{5\,C_6H_{12}O_6} = \underset{\text{Amylalkohol}}{4\,C_5H_{11}.OH} + \underset{\text{Kohlensäure}}{10\,CO_2} + \underset{\text{Wasser.}}{6\,H_2O}$$

Zur Gewinnung des Gährungs-Amylalkohols dienen die letzten Antheile des überdestillirenden gewöhnlichen Alkohols. Diese schüttelt man mit Wasser zur Entfernung eben des gewöhnlichen Alkohols, worauf das Fuselöl als ölige Flüssigkeit sich abscheidet. Man trocknet sie mit Chlorcalcium, und fängt bei der Rectification das von 128—132° übergehende als Amylalkohol auf. Nur auf Umwegen kann aus ihm ein chemisch reines Product hergestellt werden. Er ist ein primärer Alkohol und wie die Untersuchung gelehrt hat, kommt ihm die aufgelöste Formel $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH.CH_2.CH_2.OH$ zu. Er ist weit giftiger als der Aethylalkohol, und muss deshalb aus dem für die Schnapsfabrication bestimmten Spiritus so viel als irgend möglich entfernt werden.

Er bildet eine farblose widerlich riechende Flüssigkeit, die bei 131·6° siedet und mit Weingeist, Aether und Fetten sowie flüchtigen Oelen mischbar ist. Er löst Jod, Fette, Harze etc. und wird auch technisch verwendet. Seine Dämpfe, mit denen die Chemiker, da er ein vorzügliches Mittel zur Extraction vieler Stoffe z. B. von Alkaloïden ist, öfters in Berührung kommen, reizen zum Husten und übermässig langes Arbeiten mit ihm veranlasst auch Thränenfluss und schliesslich Erkrankung der Augen.

Bemerkt muss noch werden, dass einem dieser Alkohole die Eigenschaft zukommt, die Ebene des polarisirten Lichtes abzulenken, weshalb er als „activer" Gährungsamylalkohol bezeichnet wird. Diese scheinbar zufällige Eigenschaft vieler Körper ist, wie man jetzt weiss, stets die Folge einer bestimmten Anordnung von Atomcomplexen, die am Kohlenstoffatom in besonderer Weise angelagert sind, doch lässt sich das in Kürze hier nicht auseinandersetzen. (Siehe den Artikel Stereomerie S. 42.)

Tertiärer Amylalkohol, $\begin{matrix} (CH_3)_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>C(OH)$, ist das arzneilich verwendete, in Ph.

germ. III. officinelle Amylenhydrat, eine klare, farblose, neutrale, flüchtige Flüssigkeit, die bei 102·5° siedet, bei —12·5° krystallinisch erstarrt und in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist. Geruch an Campher erinnernd. Entsteht, wenn man die aus Isoamylen, C_5H_{10}, und Schwefelsäure erhaltene Amylschwefelsäure mit Calciumhydroxyd destillirt.

Wir kommen nun zu der Frage, wie sich das Verhältnis gestaltet, wenn mehrere Hydroxylgruppen als Ersatz für einzelne Wasserstoffatome in Kohlenwasserstoffe eintreten. Das führt dann zu den mehrwerthigen Alkoholen. Dabei gilt die Regel, dass an einem Kohlenstoffatom immer nur ein Hydroxyl haften kann. Methan CH_4 kann also keinen mehrwerthigen Alkohol liefern, Aethan $CH_3.CH_3$ liefert dagegen $CH_2.OH.CH_2.OH$ einen wahren Doppelalkohol, welcher Glycol heisst, und bringen wir im Propan $CH_3—CH_2—CH_3$ an jedes Kohlenstoffatom ein Hydroxyl, so kommen wir zu einem dreiwerthigen Alkohol $CH_2.OH.CH.OH.CH_2.OH$, dem Glycerin. Ihr Verhalten gegenüber Oxydationsmitteln entspricht ganz dem der einwerthigen Alkohole.

Das ausschlaggebende für die Stellung der Alkohole im System der organischen Chemie ist also die in ihnen vorhandene Hydroxylgruppe. Nun wissen wir aus der anorganischen Chemie, dass dort die Basen ebenfalls diese Gruppe enthalten, z. B. K.OH Kaliumhydroxyd, und wie diese Basen mit Säuren unter Austritt von Wasser Salze bilden, gerade so verhalten sich die Alkohole, nur nennt man die auf diesem Wege gewonnenen Verbindungen nicht Salze, sondern Ester (siehe *Aether u. Ester*). So liefert Amylalkohol mit salpetriger Säure Salpetrigsäureamylester:

NOOH	+	C_5H_{11} OH	=	NOO C_5H_{11}	+	H_2O
Salpetrige Säure		Amylalkohol		Salpetrigsäure-amylester		Wasser,

welcher unter dem Namen Amylnitrit als Arzneimittel Verwendung findet, und Glycerin vermag als dreiwerthiger Alkohol drei Säurereste zu binden, und das Gemisch von Stearinsäure-, Palmitinsäure- und Oelsäureglycerinester, in dem also die Säuren mit dem Glycerin, und zwar je drei Säurereste auf ein Glycerin, unter Austritt von je drei Molecülen Wasser zusammengetreten sind, stellt das Fett dar.

Da die neben der Hydroxylgruppe in den Alkoholen vorhandenen Wasserstoffatome durch ganz beliebige andere einwerthige Reste entsprechend den Grundgesetzen der organischen Chemie vertreten sein können, können organische Körper zugleich zu mehreren Classen gehören, beispielshalber einestheils Alkohol, andererseits Säure sein. Wenn wir z. B. unseren bereits besprochenen Doppelalkohol, das Glycol $CH_2.OH—CH_2.OH$, welches doch hinsichtlich beider Alkoholgruppen zu den primären Alkoholen zählt, so oxydiren, dass die eine der Gruppen in die Carboxylgruppe COOH übergeführt wird, die andere unverändert bleibt, so kommen wir zum Körper $CH_2.OH.COOH$, welcher, wenn wir ihn näher betrachten, nichts anderes als Oxyessigsäure, die auch den Namen Glycolsäure führt, ist, und die die Bezeichnung Säure zu Folge der hervorstechenden Eigenschaften der Säuregruppe in ihr erhalten hat (leichte Bildung von Salzen u. s. w.), deren zweite Hälfte sich aber ganz wie eine Alkoholgruppe verhält, so wie es die Theorie voraussehen lässt.

Mehrwerthige Alkohole.

Glycole. Unter Glycolen versteht man zweiwerthige Alkohole, und da an einem Kohlenstoffatom*) immer nur eine Hydroxylgruppe fest haftet, ist die Formel des einfachsten Glycols

$$\begin{array}{l} CH_2—OH \\ | \\ CH_2—OH \end{array}$$

und es zeigt alle jene Eigen-

*) Versucht man an ein Kohlenstoffatom 2 Hydroxyle heranzubringen, so treten meist einmal die Elemente des Wassers aus, und man erhält einen Aldehyd, so ist

schaften, die sich seiner Constitution nach von ihm erwarten lassen. Es ist also das Mittelglied zwischen dem einwerthigen Aethylalkohol und dem dreiwerthigen Glycerin, und da es im Anklang an dieses eine dickliche Flüssigkeit ist und einen süsslichen Geschmack hat, hat ihm WÜRTZ, der es 1856 entdeckte, eben den Namen Glycol gegeben. Dieser ist dann Classenname für alle seine Homologen geworden.

WÜRTZ erhielt die Substanz durch Einwirkung von Aethylenbromid auf essigsaures Silber, ein Verfahren, das ihm Diessigsäureglycolester lieferte, durch dessen Verseifen (siehe den Artikel Ester) er zum freien Glycol kam:

$$\begin{array}{ccccccc} \begin{array}{l} CH_2.Br \\ \mid \\ CH_2.Br \end{array} & + & \begin{array}{l} AgOOC.CH_3 \\ \\ AgOOC.CH_3 \end{array} & = & \begin{array}{l} CH_2.OOC.CH_3 \\ \mid \\ CH_2.OOC.CH_3 \end{array} & + & 2\ Ag\,Br \\ \text{Aethylenbromid} & & \text{Essigsaures Silber} & & \text{Diessigsäureglycolester} & & \text{Bromsilber} \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccccc} \begin{array}{l} CH_2.COO.CH_3 \\ \mid \\ CH_2.COO.CH_3 \end{array} & + & 2\ KOH & = & \begin{array}{l} CH_2.OH \\ \mid \\ CH_2.OH \end{array} & + & 2\ CH_3.COOK \\ \text{Diessigsäureglycolester} & & \text{Aetzkali} & & \text{Glycol} & & \text{Essigsaures Kalium.} \end{array}$$

Jetzt stellt man das Glycol weit bequemer, nämlich durch Kochen von Aethylenbromid mit einer Lösung von Kaliumcarbonat, dar.

Es ist eine bei 197° siedende Flüssigkeit, deren Hydroxylgruppen sich also ganz wie die des Aethylalkohols verhalten. Es gibt daher Kalium- und Natriumglycolat, es liefert, wie wir schon gesehen, Säureester u. s. w.

In der Propanreihe muss es schon 2 Glycole geben, nämlich:

$$\begin{array}{l} CH_2.OH \\ \mid \\ CH_2 \\ \mid \\ CH_2.OH \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CH_3.CH.OH \\ \quad\ \ \mid \\ \quad\ CH_2.OH \end{array}$$

von denen das erstere normales Propylenglycol genannt wird. Es ist eine sehr dicke süssschmeckende Flüssigkeit, die bei 214° siedet. Sein Isomeres siedet dagegen schon bei 188°.

In der Butanreihe sind sechs Isomere von der ihnen allen gemeinsamen Summenformel $C_4H_8(OH)_2$ möglich, von denen fünf bereits dargestellt sind, und auch aus den höheren Reihen sind zahlreiche Glycole bekannt.

Glycerin. Das Glycerin $C_3H_8O_3$ ist ein dreiwerthiger Alkohol von der aufgelösten Formel

$$\begin{array}{l} CH_2.OH \\ \mid \\ CH.OH \\ \mid \\ CH_2.OH. \end{array}$$

Diese ist nicht nur durch sein chemisches Verhalten, sondern auch durch den synthetischen Aufbau, wie ihn FRIEDEL und SILVA zuerst durchgeführt haben, erwiesen. Sie stellten aus Propylenchlorid, indem sie es mit trockenem Chlorjod bei 160° behandelten, das Trichlorpropan $CH_2Cl.CHCl.CH_2Cl$ dar, welches, indem sie die Chloratome durch die Hydroxylgruppe ersetzten, ihnen synthetisches Glycerin lieferte. Der Entdecker des Glycerins ist SCHEELE gewesen, welcher es in der wässrigen Flüssigkeit, die bei der Herstellung von Bleipflaster aus Olivenöl als Nebenproduct erhalten wird, auffand. Später fand man dann, dass das Glycerin der eine Bestandtheil jedes eigentlichen Fettes ist, indem diese meist Gemische der Verbindungen der Stearinsäure, Palmitin-

---

$CH_2<^{OH}_{OH}$ nicht beständig, sondern geht da, wo man seine Bildung erwarten könnte, unter Verlust von H_2O in Formaldehyd über: $CH_2<^{OH}_{OH} - H_2O = CH_2O$, Formaldehyd.

säure und Oelsäure mit ihm sind. Chemisch sind also die Fette und fetten Oele die Glycerinester zumeist dieser drei Säuren, und dies ist eben der Unterschied zwischen fetten Oelen und den Mineralölen, welch letztere nur aus Kohlenwasserstoffen bestehen. Je dünnflüssiger die Fette, resp. die fetten Oele sind, um so mehr wiegt in ihnen der Oelsäureglycerinester vor.

Die Zerlegung der Fette im Grossen in ihre beiden Bestandtheile, die, wenn sie mit Natronlauge oder Kalilauge ausgeführt wird, die Seifen (fettsaures Alkali) und Glycerin liefert, ist wenig zur Gewinnung des letzteren geeignet. Aber die Zerlegung der Fette mittelst wenig Kalk oder Schwefelsäure und überhitztem Wasserdampf gestattet seine leichte Reindarstellung. Diese zweite Art der Fettverarbeitung findet behufs der Gewinnung der freien Fettsäuren für die Zwecke der Stearinkerzenfabrication statt, so dass diese also es als Nebenproduct liefert.

Heutzutage wird alles Glycerin durch Destillation gereinigt. Es siedet bei gewöhnlichem Druck bei 290°, vermindert man aber den Druck auf 12·5 *mm*, so geht es schon bei 179·5° über. In reinem Zustande bildet es einen dicken, sehr süss schmeckenden Sirup, der langsam in der Kälte zu sehr zerfliesslichen Krystallen zu erstarren vermag, und dessen specifisches Gewicht gleich 1,262 ist. Mit Wasser ist es in jedem Verhältniss mischbar.

Da sich Glycerin auch bei jeder alkoholischen Gährung des Zuckers bildet, findet es sich in allen gegohrenen Getränken; im Wein erreicht seine Menge etwa 0·978 bis 1·667 Proc.

In der Medicin findet das Glycerin vielfach u. a. zur Herstellung des Unguentum Glycerini Verwendung. Infolge seiner stark wasseranziehenden Kraft erzeugt es bei subcutaner Injection einmal starke Schmerzen, und andererseits Hämoglobinurie, indem durch die Wasserentziehung an Ort und Stelle die rothen Blutkörperchen einschrumpfen und absterben, die sich dann beim Weiterfliessen unter erneuter Wasseranziehung im Blutplasma auflösen. Es kann deshalb auch bei Thierversuchen, ein so bequemes Lösungsmittel es für viele Stoffe auch ist, keine Verwendung für Injectionen finden. Eine ziemliche Rolle spielt es in der Cosmetik, wo es Seifen, Pomaden und Salben zugesetzt wird. Aus einem Gemisch von Leim und Glycerin werden Buchdruckerwalzen hergestellt, und aus dem gleichen nur quantitativ anders zusammengesetzten Gemisch auch die Hektographenmasse.

Die bei weitem grösste Menge von Glycerin wird aber zur Herstellung von Sprengmitteln verwandt. Bei Einwirkung von Salpetersäure, die mit Schwefelsäure gemischt zur Verwendung kommt, geht das Glycerin in seinen Salpetersäureester (fälschlich Nitroglycerin genannt) über, der ausserordentliche Explosionskraft besitzt. Mischt man diese Flüssigkeit mit Kieselguhr, so erhält man das Dynamit. Löst man in ihr Schiessbaumwolle auf, so erhält man die weit wirksamere Sprenggelatine .Verdünnt man sie erst mit Aceton und löst sodann die Schiessbaumwolle, so hinterbleibt nach dem Verdunsten des Acetons eine Masse, die sich in Patronen einformen lässt, und welche als rauchloses Pulver in der englischen Armee eingeführt ist.

Erythrit ist ein vierwerthiger Alkohol von der Formel $C_4H_{10}O_4$ oder wenn man die 4 Hydroxylgruppen sichtbar schreiben will $C_4H_6(OH)_4$.. Als solcher vermag er Ester zu bilden, und in Form seines Orsellinsäureesters findet er sich in manchen Flechten (Rocella tinctoria z. B.). Diese Verbindung führt den Namen Erythrin. Beim Verseifen zerfällt sie in ihre beiden Componenten

$$\underset{\text{Erythrin}}{C_4H_6(OH)_2 . (O . C_8H_7O_3)_2} + 2\ H_2O = \underset{\text{Erythrit}}{C_4H_6(OH)_4} + \underset{\text{Orsellinsäure}}{2\ C_8H_8O_4}$$

und bildet so das Ausgangsmaterial für die Erythritgewinnung. Der Erythrit bildet süssschmeckende Krystalle, die bei 126° schmelzen und bei 330° sieden. Mit Salpetersäure verbindet er sich zu einem Ester, welcher von alter Zeit

her (entsprechend dem Nitroglycerin) die fälschliche Bezeichnung Nitroerythrit anstatt Salpetersäureerythritester führt, und wie jener ausserordentlich explosiv ist. Durch Oxydation geht der Erythrit in die Erythritsäure über:

$$\underset{\text{Erythrit}}{C_4H_6\,(OH)_4} + O_2 = \underset{\text{Erythritsäure.}}{C_3H_4{<}^{(OH)_3}_{COOH}} + H_2O$$

ein nur schwierig krystallisirender Körper, dessen weisse Silberverbindung sich bald unter Spiegelbildung schwärzt.

Arabit $C_5H_{12}O_5$ ist der aus der Arabinose, einem Kohlehydrat von der Formel $C_5H_{10}O_5$, durch Reduction gewinnbare fünfwerthige Alkohol. Seine aufgelöste Formel ist, da er sich vom normalen Pentan herleitet, $CH_2.OH.CH.OH.CH.OH.CH.OH.CH_2.OH$.

Xylit, einen fünfwerthigen Alkohol von der Formel $C_5H_{12}O_5$, erhält man durch Reduction der Xylose, einem Kohlehydrat der Formel $C_5H_{10}O_5$, welche zuerst bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Holzgummi erhalten worden ist.

Rhamnit ist ein fünfwerthiger Alkohol von der Formel $C_6H_{14}O_5$, und wird aus der Rhamnose, $C_6H_{14}O_6$ durch Reduction erhalten. (Die Rhamnose ist identisch mit dem Isodulcit und wird aus dem Quercitrin gewonnen).

Mannit ist ein sechswerthiger Alkohol von der Formel $C_6H_{14}O_6$ oder aufgelöst $CH_2.OH.CH.OH.CH.OH.CH.OH.CH.OH.CH_2.OH.$, der sich ziemlich verbreitet im Pflanzenreiche findet. Zuerst dargestellt hat im Proust im Jahre 1806. Er krystallisirt in Nadeln, die sehr süss schmecken. Er löst sich leicht in Wasser und siedendem Alkohol. Sein Schmelzpunkt liegt bei 166°. Dass er bei der Oxydation unter bestimmten Bedingungen gährungsfähigen Zucker liefere

$$\underset{\text{Mannit}}{C_6H_{14}O_6} + O = \underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}O_6} + H_2O$$

wusste man schon ziemlich lange, Klarheit in diese sehr verwickelten Verhältnisse haben aber erst die Arbeiten von E. Fischer gebracht. Er selbst kann als Alkohol durch Hefe nicht in Gährung versetzt werden. Abgesehen von der Oxydation ist er auch in seinen sonstigen chemischen Beziehungen sehr genau untersucht, und kennt man infolge dessen eine sehr grosse Anzahl Derivate von ihm.

Synthetisch ist er von Fischer aus seinem zugehörigen Zucker, der d-Mannose, durch Reduction erhalten worden.

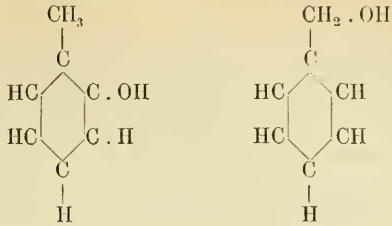
Der **Dulcit** (Melampyrit) ähnelt sehr dem Mannit, er ist ebenfalls ein sechswerthiger Alkohol, $C_6H_{14}O_6$, seine aufgelöste Formel ist aber, wie die neuesten Untersuchungen ergeben haben, $CH_2.OH.C:(OH)_2.CH_2.CH.OH.CH.OH.CH_2.OH$. Die Manna aus Madagaskar ist fast reiner Dulcit, und einmaliges Umkrystallisiren derselben aus Wasser genügt zu seiner Reindarstellung. Er krystallisirt in monoklinen Prismen, die sehr süss schmecken. Sein Schmelzpunkt liegt bei 188°. Er löst sich im Wasser schwerer als Mannit, und selbst in siedendem Alkohol ist er im Gegensatz zu diesem kaum löslich. Auch bei der Oxydation verhält er sich verschieden vom Mannit, wie nach seiner Constitution vorauszusehen ist. Während Dulcit bei der Oxydation mit concentrirter Salpetersäure Zuckersäure und Oxalsäure liefert, gibt Mannit hierbei Schleimsäure und Traubensäure.

Synthetisch ist Dulcit durch Reduction von Milchzucker erhalten worden.

Sorbit, $C_6H_{14}O_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$, ist ein sechswerthiger Alkohol, der zuerst in den Vogelbeeren aufgefunden worden ist. Fischer hat einen dem natürlich vorkommenden isomeren Sorbit durch Reduction der l-Gulose (Ber. der deutsch. chem. Gesellschaft 24. 2144) dargestellt.

Aromatische Alkohole. Ersetzt man in ringförmigen Atomcomplexen ein direct am Ring befindliches H durch OH, so erhält man die Phenole, tritt

dieser Ersatz aber in der Seitenkette ein, so kommt man auch hier, wie vorauszusehen, zu wahren Alkoholen:



Methylphenol Benzylalkohol.

Je zwei solche Körper haben natürlich immer die gleiche Summenformel.

Der Benzylalkohol, C_7H_8O, findet sich in Form von Benzoësäurebenzylester im Peru- und Tolubalsam. Am bequemsten erhält man ihn durch Reduction des so leicht zugänglichen Benzaldehyds:

$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5.COH} + H_2 = \underset{\text{Benzylalkohol.}}{C_6H_5.CH_2.OH.}$$

Anderseits kann er als wahrer Alkohol durch Oxydation wieder in Benzaldehyd und weiter in die zugehörige Säure, die Benzoësäure, übergeführt werden. Er bildet eine bei 217° siedende Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruch.

Denkt man sich in ihm ein Wasserstoffatom des Ringes durch den Propylrest ersetzt, so kommt man zum Cuminalkohol, $C_6H_4{<}^{C_3H_7}_{CH_2.OH}$, welcher aus dem Cuminaldehyd, der sich im Römisch-Kümmelöl findet, als eine bei 243° siedende Flüssigkeit, dargestellt worden ist.

Theoretisch lassen sich auch aus Phenol und Alkohol gemischte Derivate voraussehen, und ein solches ist das

Saligenin $C_6H_4{<}^{OH}_{CH_2.OH}$, oder der Oxybenzylalkohol, welcher zuerst aus dem Glucosid Salicin erhalten worden ist. Dieses findet sich in der Rinde und den Blättern der Weide, sowie auch einiger Pappelarten. Durch Fermentwirkung (z. B. durch Emulsin) zerfällt es in Saligenin und Zucker:

$$\underset{\text{Salicin}}{C_{13}H_{18}O_7} + H_2O = \underset{\text{Saligenin}}{C_7H_8O_2} + \underset{\text{Zucker.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Durch Oxydation muss das Saligenin in Salicylsäure übergehen, für deren Darstellung es vor der KOLBE'schen Synthese derselben, ein Ausgangsmaterial war.

Der Anisalkohol ist der Methyester des Saligenins, wie sich aus seiner Constitutionsformel ergibt

$$\underset{\text{Saligenin}}{C_6H_4{<}^{OH}_{CH_2.OH}} \qquad \underset{\text{Anisalkohol.}}{C_6H_4{<}^{O.CH_3}_{CH_2.OH}}$$

Der Zimmtalkohol, $C_9H_{10}O$, ist chemisch Phenylacrylalkohol $C_6H_5.CH{:}CH.CH_2OH$. In der Natur kommt er mit der Zimmtsäure zu einem Ester verbunden im Storax vor. Diese aus letzterem leicht gewinnbare Verbindung führt den Namen Styracin, und liefert unseren Alkohol beim Verseifen mit Alkali. Ausserdem stellte man ihn durch Reduction des Zimmtaldehyds, der sich im Zimmtöl und Cassiöl findet, dar. Er ist ein fester Körper von hyacinthähnlichem Geruch, der bei 33° schmilzt und bei 250° unzersetzt siedet. Bei mässiger Oxydation liefert er Zimmtaldehyd und Zimmtsäure. Bei starker Oxydation wird, wie bei allen aromatischen Körpern, die ganze Seitenkette zu einer Carboxylgruppe oxydirt, und liefert er dann Benzoësäure.

Es sind natürlich noch sehr viele andere aromatische Alkohole bekannt, doch bietet deren Besprechung an dieser Stelle kein besonderes Interesse.

Mercaptane oder Thioalkohole sind Alkohole, in welchen an die Stelle der Hydroxylgruppe OH die Gruppe SH getreten ist. In Folge ihres Schwefelgehalts haben sie einen saureren Charakter als die gewöhnlichen Alkohole, deren Wasserstoffatom nur durch Natrium oder Kalium leicht ersetzt wird, und lässt sich in ihnen daher das typische Wasserstoffatom auch durch schwere Metalle vertreten. Von ihrer Verbindung mit Quecksilber her stammt auch ihr Name, den die Einen von Corpus mercurium captans, die Anderen von Corpus mercurio aptum herleiten.

Ihr Geruch ist ein sehr unangenehmer. Man erhält die Mercaptane durch Behandeln der gewöhnlichen Alkohole mit Phosphorpentasulfid P_2S_5, stellt sie aber bequemer durch Destillation der Haloidverbindungen der Alkoholradicale mit Kaliumsulfhydrat dar:

$$\underset{\text{Methylchlorid}}{CH_3Cl} + \underset{\text{Kaliumsulfhydrat}}{KSH} = \underset{\text{Methylmercaptan}}{CH_3.SH} + \underset{\text{Kaliumchlorid.}}{KCl}$$

Das Methylmercaptan ist, abgesehen von seiner synthetischen Darstellung, bei der Fäulnis des Eiweisses durch anaërobe Mikroben aufgefunden worden. Auch hat NENCKI nachgewiesen, dass der specifische Geruch des Harns nach dem Genuss von Spargeln von Spuren von ihm herrührt. Seine Quecksilberverbindung $Hg{<}^{S.CH_3}_{S.CH_3}$ erhält man am besten, wenn man es in Gasform — es siedet bereits bei + 5·8° — in eine Lösung von Quecksilbercyanid $Hg{<}^{CN}_{CN}$ einleitet.

Das Aethylmercaptan ist eine durchdringend riechende, bei 36·2° siedende Flüssigkeit u. s. w.

Der Hauptunterschied in chemischer Beziehung zwischen gewöhnlichen und Thioalkoholen besteht darin, dass sie mit Schwefelsäure behandelt keine Schwefelsäureester bilden, sondern oxydirt werden, und zwar im Sinne der Gleichung

$$\underset{\text{Methylmercaptan}}{2\,CH_3.SH} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Methyldisulfid}}{(CH_3)_2S_2} + \underset{\text{Schweflige Säure}}{SO_2} + 2H_2O$$

sowie, dass durch Salpetersäure, selbst wenn man rauchende anwendet, nur ihr Schwefel oxydirt wird, der Atomcomplex im übrigen aber unangegriffen bleibt, so dass man auf diesem Wege zu Sulfonsäuren kommt:

$$\underset{\text{Methylmercaptan}}{CH_3.SH + O_3} = \underset{\text{Methylsulfonsäure.}}{CH_3SO_3H}$$

LASSAR-COHN.

Allylverbindungen. Unter Allylverbindungen versteht man die γ-Derivate des ungesättigten Kohlenwasserstoffs Propylen. Die Reihe der ungesättigten Kohlenwasserstoffe, zu denen das Propylen gehört, nennt man die Reihe der Olefine. Sie unterscheiden sich von den gesättigten oder Grenzkohlenwasserstoffen durch einen Mindergehalt von 2 Wasserstoffatomen. Ihre allgemeine Structur ist eine derartige, dass zwei benachbarte Kohlenstoffatome durch je zwei Affinitätseinheiten mit einander verbunden sind — durch sogenannte doppelte Bindung.

$$\underset{\text{Aethylen.}}{CH_2 = CH_2} \qquad \underset{\text{Propylen.}}{CH_3 - CH = CH_2}$$

Diese ungesättigten Verbindungen vermögen direct zwei einwerthige Gruppen zu binden, wodurch die doppelte Bindung der Kohlenstoffatome wieder in eine einfache übergeht. So bilden sie mit den Halogenen Dihalogenderivate der gesättigten Kohlenwasserstoffe

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + Br_2 = \begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br, \end{matrix}$$

mit den Halogenwasserstoffsäuren Monohalogensubstitutionsproducte, mit concentrirter Schwefelsäure Aetherschwefelsäuren u. s. f.

Im Folgenden sollen nun einige der wichtigsten Derivate eines solchen ungesättigten Kohlenwasserstoffs, und zwar die Allylverbindungen, d. h. die γ-Derivate des Propylens, beschrieben werden.

Allyljodid, $C_3H_5J = CH_2 = CH - CH_2J$, wird aus Glycerin durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure oder von Jod und Phosphor gewonnen:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH\ OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + 3\,HJ = \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_2J \end{array} + 3\,H_2O + J_2$$

oder $C_3H_5(OH)_3 + P + J = C_3H_5J + HPO_2 + H_2O$.

Man kann annehmen, dass bei der ersten Gleichung zunächst Trijodpropan, $CH_2J - CHJ - CH_2J$, entsteht, welches in Allyljodid und Jod zerfällt.

Man bringt in eine tubulirte Retorte 150 Th. Glycerin (möglichst wasserfrei) und 100 Theile gepulvertes Jod und fügt allmählig zu dem Gemenge 60 Theile gelben Phosphor hinzu. Nachdem die erste Einwirkung beendigt, destillirt man das Allyljodid ab und wäscht das Destillat mit verdünnter Natronlauge. Bei Anwendung grösserer Mengen findet leicht Explosion statt, man destillirt daher am besten im Kohlensäurestrom.

Allyljodid ist eine farblose, lauchartig riechende Flüssigkeit, die bei 103° siedet; specifisches Gewicht 1·870 bei 0°.

Allyltribromid, $C_3H_5Br_3 = CH_2Br - CHBr - CH_2Br$, wird gewonnen durch Einwirkung von Brom auf Allyljodid oder Allylbromid.

Es stellt eine farblose, in der Kälte krystallinisch erstarrende Flüssigkeit dar, die bei 219° siedet und das specifische Gewicht 2·436 hat. — In der Medicin wird es als schmerzstillendes Mittel bei Hysterie, Asthma und Keuchhusten benutzt.

Allylalkohol, $C_3H_5OH = CH_2 = CH - CH_2OH$, wurde zuerst von Cahours und Hofmann im Jahre 1856 dargestellt. Im rohen Holzgeist sind 0·1—0·2% desselben enthalten. Er kann durch Erhitzen von Allyljodid mit 20 Th. Wasser auf 100° erhalten werden, und entsteht ferner durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Akroleïn $CH_2 : CH - COH$, und von Natrium auf Dichlorhydrin $CH_2Cl - CHCl - CH_2OH$. Man gewinnt ihn am besten aus Glycerin beim Erhitzen mit Ameisensäure oder Oxalsäure.

Ein Gemenge von 4 Theilen Glycerin mit 1 Theil krystallisirter Oxalsäure wird in einer Retorte sehr langsam auf 190° erhitzt, wobei unter Entwickelung von Kohlensäure, Wasser nebst Ameisensäure und etwas Allylalkohol übergehen. Nachdem die Gasentwicklung sich verlangsamt, erhitzt man auf 260° und fängt das Destillat getrennt auf. Dasselbe enthält neben Allylalkohol etwas Ameisensäureallylester und Akroleïn. Zur weiteren Reinigung wird es destillirt, mit Kalilauge erwärmt und durch Destillation über Baryumoxyd entwässert.

Bei dieser Reaction zerfällt die Oxalsäure zunächst in Kohlensäure und Ameisensäure, welche mit dem Glycerin Monoameisensäureester bildet; letzterer wird dann beim Destilliren in Allylalkohol, Kohlensäure und Wasser zerlegt:

$$\begin{array}{l} CH_2OOCH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} = \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_2OH. \end{array} + CO_2 + H_2O$$

Man gewinnt so 20—25% des Glycerins als Allylalkohol.

Der Allylalkohol bildet eine bewegliche, stechend riechende Flüssigkeit, die bei 96·5° siedet und bei 0° das specifische Gewicht von 0·872 besitzt. Er mischt sich mit Wasser und brennt mit leuchtender Flamme. Er ist schon in kleinen Dosen giftig. (Heftige Reizung der Schleimhäute.)

Allylsulfid, $(C_3H_5)_2S$. Von den Derivaten des Allylalkohols ist ausser dem oben schon besprochenen Allyljodid noch das Allylsulfid kurz zu erwähnen wegen seines Vorkommens im Knoblauchöl, dem bei der Destillation der Zwiebeln von Allium sativum mit Wasser erhältlichen flüchtigen Oele. Als Hauptbestandtheil dieses Oeles ist es 1844 von Wertheim erkannt und Schwefelalkohol genannt worden. Künstlich erhält man das Allylsulfid durch Einwirkung von Allyljodid auf Kaliumsulfid.

Es stellt ein farbloses, unangenehm riechendes Oel dar, welches in Wasser kaum löslich ist. Es siedet bei 140° und hat das spec. Gewicht 0·888 bei 27°.

Akroleïn, $C_3H_4O = CH_2 = CH - CHO$, ist zuerst von Redtenbacher genauer untersucht worden, nachdem schon früher einige Forscher unreines

Akroleïn als leicht flüchtige Flüssigkeit aus dem Destillationsproducte von Fetten abgeschieden hatten. Es entsteht aus den Fetten infolge einer Zersetzung des Glycerins; der Geruch des angebrannten Fettes rührt von Akroleïn her. Während es kaum möglich ist, aus jenen Destillationsproducten reines Akroleïn abzuscheiden, gelingt es leicht, wenn man reines Glycerin der Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln — am besten von saurem Kaliumsulfat (s. Darstellung) — unterwirft: $C_3H_8O_3 - 2\,H_2O = C_3H_4O$.

Man versteht diesen Vorgang leicht, wenn man sich zunächst aus dem Glycerin durch Wasserabspaltung einen ungesättigten Alkohol hervorgehend denkt:

$$\begin{array}{llcl} \mathrm{HCH} & \mathrm{OH} & & \mathrm{HCH} \\ \;| & & & \;\;| \\ \mathrm{HC} & \mathrm{HOH} & = 2\,H_2O + & \;\;\mathrm{C} \\ \;| & & & \;\;\| \\ \mathrm{HC} & \mathrm{H\,OH} & & \mathrm{HCOH,} \end{array}$$

welcher sich sofort in einen Aldehyd umlagern wird:

$$CH_2 = C = CHOH \rightarrow CH_2 = CH - CHO,$$

da seine Hydroxylgruppe an ein ungesättigtes Kohlenstoffatom gebunden ist. Nach dieser Bildungsweise wird das Akroleïn stets dargestellt. Theoretisch interessant ist seine Entstehung durch Oxydation des Allylalkohols und durch directe Vereinigung von Aethylen mit Kohlenoxyd: $C_2H_4 + CO = C_3H_4O$.

Letzterer Vorgang vollzieht sich in sehr geringem Umfang, wenn Aethylen mit einer zur Verbrennung unzureichenden Menge Sauerstoff im Eudiometerrohr verpufft wird.

Darstellung des Akroleïns: Man destillirt ein Gemenge von 1 Theile Glycerin, das vorher bei 170° entwässert wurde, und 2 Theile Kaliumbisulfat, das in linsengrosse Stücke zerschlagen ist, aus einem geräumigen Gefäss — zweckmässig aus einer eisernen Retorte — in eine stark gekühlte Vorlage; dem halb wässerigen, halb öligen Destillate, welches erhebliche Mengen schweflige Säure enthält, fügt man so lange Bleiglätte zu, als dieselbe noch beim Schütteln in weisses Bleisulfit verwandelt wird. Darauf destillirt man aus dem Gemisch das Akroleïn bei Wasserbadwärme ab; durch Stehenlassen über Chlorcalcium und Rectificiren kann man es weiter reinigen.

Das Akroleïn ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit, in Wasser ziemlich löslich. Es siedet bei 52·4° und ist leichter als Wasser, specifisches Gewicht 0·841 bei 20°. Es besitzt einen höchst durchdringenden Geruch; sein Dampf greift namentlich die Augenschleimhäute in heftigster Weise an.

Das Akroleïn ist eine sehr leicht veränderliche Substanz. Zuweilen gelingt es, dasselbe wochenlang ziemlich unverändert aufzubewahren, zuweilen polymerisirt es sich innerhalb einer Stunde.

Allylsenföl, $CH_2 = CH - CH_2\ N : CS$, ist das zuerst bekanntgewordene und bestuntersuchte Glied der ganzen Reihe der Senföle, die auch nach ihm benannt worden ist. Man erhält das Allylsenföl, wenn man schwarzen Senfsamen (von Sinapis niger) mit Wasser destillirt. Man weicht den durch Pressen von fetten Oelen befreiten Samen des schwarzen Senfes mit 3—6 Theilen Wasser, gibt den wässerigen Auszug von weissem Senfsamen zu, lässt 24 Stunden stehen und destillirt das Senföl ab.

Das Senföl ist in dem Samen nicht frei enthalten, sondern in Form eines Glucosides — des myronsauren Kaliums; gleichzeitig findet sich im Senfsamen ein Ferment — Myrosin — welches nach dem Einweichen mit Wasser die Spaltung jenes Glucosides in Allylsenföl, Zucker und Kaliumhydrosulfat bewirkt:

$$C_{10}H_{18}NS_2O_{10}K = C_3H_5NCS + C_6H_{12}O_6 + KH\,SO_4$$

Künstlich erhält man das Allylsenföl durch Destillation von Allyljodid mit alkoholischem Rhodankalium, oder Rhodansilber:

$$C_3H_5J + CNSK = C_3H_5NCS + KJ.$$

wobei sich das zuerst entstehende Rhodanallyl $CNS.C_3H_5$ in das isomere Allylsenföl $CSNC_3H_5$ umlagert.

Das reine Allylsenföl ist ein in Wasser wenig lösliches, dagegen in Alkohol und Aether leicht lösliches, optisch inactives, anfangs hell und farbloses, im Laufe der Zeit gelb werdendes und sich unter Abscheidung von Flocken zersetzendes Oel von überaus scharfem Geruch und brennendem Geschmack. Siedepunkt 151° C.; specifisches Gewicht 1·028 bei 0°. Es zieht

auf der Haut Blasen und findet namentlich in verdünnter alkoholischer Lösung — Senfspiritus — Anwendung als äusserliches Arzeneimittel.

Das Senföl verzögert das Eintreten der Alkohol- und Milchsäuregährung, hebt die Gerinnung der Milch und das Coaguliren des Eiweisses beim Kochen auf. Innerlich genommen ist es schon in kleinen Dosen ein heftiges Gift. Der officinelle Senfspiritus ist eine etwa 2%ige Lösung von Senföl in Alkohol.

Thiosinamin, Allylthioharnstoff, $CS(NH_2)NHC_3H_5$, wird dargestellt, indem man 3 Theile Senföl mit 3 Theilen Weingeist und 6 Theilen Ammoniakflüssigkeit im Kölbchen mischt und das Gemisch auf 50° erwärmt. Das zunächst trübe Gemisch wird dabei klar und der Geruch nach Senföl verschwindet. Nach dem Erkalten scheiden sich Krystalle von Thiosinamin ab. Die Mutterlauge wird auf dem Wasserbade verdampft und zwar so, dass man nur einen Theil erwärmt und erst mehr zugiesst, wenn der Ammoniakgeruch verschwunden ist. Den krystallinischen Rückstand krystallisirt man aus wenig siedendem Wasser um. Die Reaction vollzieht sich nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} \diagup\!\!\diagup S & & NH_2 & & \diagup NH_2 \\ C{=}N{-}C_3H_5 & + & | & = & C{=}S \\ \text{Senföl} & & H & & \diagdown NHC_3H_5. \end{matrix}$$

Das Thiosinamin stellt farblose oder schwachgelbliche Krystalle dar, die bei 74° schmelzen und einen lauchartigen, aber nicht scharfen Geruch besitzen. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Die wässerige Lösung reagirt neutral und schmeckt bitter. Der Geschmack aber ist nicht nachhaltend. Es wird zu Einspritzungen bei Lupus etc. benützt und soll ähnlich dem Tuberkulin wirken. AD. KREUTZ.

Aluminium. Atomgewicht 27 = Al. Element der Gruppe der Erdmetalle, welche im freien Zustande nicht vorkommen und mit Ausnahme des Indiums und Galliums ausschliesslich dreiwerthig auftreten. Das Aluminiumoxyd ist nur eine schwache Basis und die Lösungen der normalen Salze reagiren daher sauer. Mehrere der Salze werden in der Färberei als Beizen verwendet, d. h. sie dienen dazu, Farbstoffe dauernd auf der Faser zu befestigen, indem Thier- und Pflanzenfaser nach dem Imprägniren mit Aluminiumsalzen die Farbstoffe in unlöslicher Form auf sich niederschlagen.

Vorkommen: Das Aluminium bildet einen Hauptbestandtheil des Erdballes in Form der krystallinischen Silicate, welche alle vorwiegend Aluminiumsilicat enthalten. Die Feldspate, Glimmer, Hornblenden, Chlorite und viele andere Mineralien sind Verbindungen der Aluminiumsilicate mit anderen Metallsilicaten und bilden als Granit, Porphyr, Gneis, Glimmerschiefer, Thonschiefer, Chloritschiefer den Hauptbestandtheil der Erdrinde. Durch Verwitterung der Feldspate und ähnlicher Gesteine entsteht der mächtige Lager bildende Thon. Kryolith ($AlF_3 + 3NaF$), bildet in Grönland mächtige Lager. Granat, Topas, Lasurstein, Turmalin etc. bestehen grösstentheils aus Aluminiumsilicaten. Trotz dieser Verbreitung kommen Aluminiumverbindungen nicht im Thierreiche und nur in einigen Pflanzen vor.

Darstellung: Früher durch Erhitzen von Aluminiumchlorid oder Kryolith mit Natrium: $AlCl_3 + 3Na = Al + 3NaCl$, jetzt ausschliesslch durch Elektrolyse von Aluminiumoxyd (Thonerde) bei Gegenwart von Kryolith und Flussspat, welche als leitende Lösungsmittel dienen.

Eigenschaften: Silberweisses, dehnbares Metall von 2·6 spec. Gew. Bei 700° schmilzt es, ohne sich zu oxydiren, und erst bei weiterem Erhitzen verbrennt es zu Aluminiumoxyd. In Salzsäure und in Kalilauge löst es sich unter Wasserstoffentwicklung, in concentrirter Schwefelsäure unter Schwefeldioxydentwickelung auf; von verdünnter Schwefelsäure und von Salpetersäure wird es nur langsam angegriffen, da es sich sofort mit einer zusammenhängenden

schützenden Wasserstoff-, resp. Stickoxydschicht überzieht. Wegen seiner Leichtigkeit, Luftbeständigkeit und seines hübschen Glanzes wird es zu wissenschaftlichen Instrumenten, sowie Schmuckgegenständen verarbeitet; die Frage, ob sich Aluminiumgefässe für den Haushalt eignen, ist noch nicht endgiltig entschieden. Das Licht des verbrennenden Al. kann wie das des Magnesiums zum Beleuchten in der Photographie dienen.

Legirungen des Aluminiums.

Zu erwähnen ist die mit Kupfer (Aluminiumbronze), welche sich bei grosser Härte und Beständigkeit durch ihre goldähnliche Farbe auszeichnet.

Verbindungen des Aluminiums.

Aluminiumoxyd, Thonerde, Al_2O_3. Findet sich in farblosen, durchsichtigen, hexagonalen Krystallen als Korund; durch Chrom roth gefärbt, heisst dieser Rubin, durch Kobalt blau gefärbt Saphir, in blaugrauen krystallinischen Massen Smirgel. Krystallisirte Thonerde ist nach dem Diamant der härteste aller Körper.

Durch Glühen von Aluminiumhydroxyd erhält man Thonerde als weisse, amorphe, im Knallgasgebläse schmelzbare Masse; im stark geglühten und im krystallisirten Zustande ist sie in Säuren unlöslich und kann nur durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd oder Kaliumhydrosulfat in lösliche Form verwandelt werden.

Aluminiumhydroxyd, $Al(OH)_3$, kommt krystallisirt als Hydrargillit vor. Das Hydrat $Al_2O(OH)_4$ bildet, gemengt mit Eisenoxyd, das Mineral Bauxit. Das normale Hydrat wird durch Versetzen einer Aluminiumsalzlösung mit Ammoniak oder Natriumcarbonat dargestellt, z. B.

$$AlCl_3 + 3NH_3 + 3H_2O = 3NH_4Cl + Al(OH)_3.$$
$$2AlCl_3 + 3Na_2CO_3 = Al_2(CO_3)_3 + 6NaCl.$$

Das entstandene Aluminiumcarbonat zerfällt aber sofort zu Aluminiumhydroxyd und Kohlensäure:

$$Al_2(CO_3)_3 + 3H_2O = 2Al(OH)_3 + 3CO_2.$$

Es ist ein weisser, gallertartiger Niederschlag, getrocknet ein weisses Pulver, unlöslich in Wasser (durch Dialyse kann es auch in wässeriger Lösung erhalten werden), löslich in Säuren, sowie in Kali- oder Natronlauge. Findet als *Aluminium hydratum*, *Argilla pura*, medicinische Anwendung.

Das frisch gefällte Hydroxyd hat in hohem Grade die Eigenschaft, gelöste anorganische, wie organische Körper mit niederzureissen; man benutzt dieses Verhalten zum Reinigen von Trinkwasser, zum Klären und namentlich zum Fällen von organischen Farbstoffen aus ihren Lösungen in der Färberei und Farblackfabrication. Vorsichtig erwärmt geht $Al(OH)_3$ unter Wasseraustritt in das Hydrat $HAlO_2 = AlO(OH)$ über.

Aluminate. Aus den Lösungen des Aluminiumhydroxyds in ätzenden Alkalien werden durch Alkohol Niederschläge erhalten, welche die Zusammensetzung $KAlO_2$ oder $NaAlO_2$ besitzen. Das Aluminiumhydrat verhält sich also, ebenso wie andere schwache Basen, stärkeren Basen gegenüber wie eine Säure, und bezeichnet man deren Salze als Aluminate:

$$Al(OH)_3 + KOH = KAlO_2 + 2H_2O.$$

Dieses säurebildende Hydrat, $HAlO_2$, findet sich kristallisirt als Diaspor, das Magnesiumaluminat, $Mg(AlO_2)_2$, als das Mineral Spinell, Berylliumaluminat, $Be(AlO_2)_2$, als der grüne Edelstein Chrysoberyll, Zinkaluminat, $Zn(AlO_2)_2$, als Gahnit.

Durch Kohlensäure werden die in Wasser löslichen Aluminate unter Abscheidung von Aluminiumhydrat zersetzt.

Aluminiumsulfid, Al_2S_3, wird durch Erhitzen von Aluminium und Schwefel als dunkle, von Wasser zersetzbare Masse erhalten.

Aluminiumchlorid, $AlCl_3$, Chloralum, Chloralaun, erhält man durch Lösen von Aluminiumhydroxyd in Salzsäure und Abdampfen in weissen zerfliesslichen Kristallen, $AlCl_3 + 6H_2O$, welche beim Erhitzen in Wasser und Salzsäure und Aluminiumoxyd zerfallen und deshalb nicht wasserfrei erhalten werden können:

$$2AlCl_3 + 3H_2O = Al_2O_3 + 6HCl.$$

Im grossen, und zwar wasserfrei, erhält man es durch starkes Glühen einer Mischung von Aluminiumoxyd und Kohle in Chlorgas als eine weisse, zerfliessliche, kristallinische Masse:

$$Al_2O_3 + 3C + 6Cl = 2AlCl_3 + 3CO.$$

Aluminiumsulfat *(Aluminium sulfuricum)*, $Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$, erhält man durch Auflösen von Aluminiumhydroxyd oder Kaolin in Schwefelsäure und Abdampfen in perlglänzenden monoklinen Tafeln. Darstellung im grossen siehe bei Alaun. In der Färberei heisst das Aluminiumsulfat „concentrirter Alaun."

Alaune. Versetzt man eine Aluminiumsulfatlösung mit einem Sulfat der Alkalimetalle, des Ammoniums oder der gleichfalls einwerthigen Metalle Silber und Thallium, so erhält man beim Verdunsten Doppelsalze, welche in regulären Oktaëdern kristallisiren und in Wasser viel schwerer löslich sind als Aluminiumsulfat und die Zusammensetzung $MAl(SO_4)_2 + 12H_2O$ oder $M_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 24H_2O$ haben, wobei M = K, Na, Cs, Rb, Ag, Tl, oder NH_4 sein kann. Man nennt diese Doppelsalze Alaune und bezeichnet sie je nach dem in ihnen enthaltenen einwertigen Metall als Kaliumalaun, Natriumalaun, Ammoniumalaun, Silberalaun etc. Es sind dies die einzigen Salze des Aluminiums, welche gut kristallisiren und daher leicht rein erhalten werden.

Auch die Ferri-, Mangani- und Chromisulfate geben mit den Sulfaten der erwähnten einwerthigen Metalle Doppelsalze von derselben Form und Zusammensetzung wie das Aluminiumsulfat, weshalb sich für diese Doppelsalze gleichfalls die Bezeichnung „Alaun" eingebürgert hat.

Alaune sind demnach isomorphe Doppelsalze von der Formel $\overset{I}{M}\overset{III}{M}(SO_4)_2 + 12H_2O$, in denen $\overset{I}{M}$ = K, Na, Cs, Rb, Ag, Tl, $\overset{III}{M}$ = Al, Fe, Mn, Cr, In, Ga sein kann, und man bezeichnet die aluminiumfreien Alaune durch Voransetzung der beiden in ihnen enthaltenen Metalle, z. B.

$FeNa(SO_4)_2 + 12H_2O$, Natriumeisen-
$CrNH_4(SO_4)_2 + 12H_2O$, Ammoniumchrom- } Alaun.
$MnK(SO_4)_2 + 12H_2O$, Kaliummangan-

Kaliumalaun, Alaun, $Al . K(SO_4)_2 + 12H_2O$ (officinell als *Alumen*), ist das wichtigste dieser Doppelsalze.

Darstellung. 1. Aus dem in Italien und Ungarn vorkommenden Alaunstein, $AlK(SO_4)_2 + 2Al(OH)_3$. Derselbe wird erhitzt, wodurch sich das Aluminiumhydroxyd in Oxyd verwandelt und beim Behandeln mit Wasser ungelöst zurückbleibt.

2. Aus Alaunschiefer, einem Aluminiumsilicate, welches auch Kohle und Eisenkies (FeS_2) enthält, oder aus Alaunerde, welche ähnlich zusammengesetzt ist. Diese werden geröstet, wobei sich das Eisensulfid zu Eisensulfat und Schwefelsäure oxydirt, welch' letztere das Aluminiumsilicat zersetzt:

$$FeS_2 + {}_7O + H_2O = FeSO_4 + H_2SO_4.$$
$$Al_2(SiO_3)_3 + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3H_2SiO_3.$$

Hierauf wird mit Wasser ausgelaugt, abgedampft, bis sich das schwerer lösliche Eisensulfat abscheidet, die Mutterlauge mit Kaliumsulfat versetzt und zur Kristallisation gebracht.

3. Aus Kryolith. Derselbe wird mit Kalkstein geglüht, wodurch sich in Wasser lösliches Natriumaluminat und unlösliches Calciumfluorid bildet:

$$AlF_3.3NaF + 3CaCO_3 = Na_3AlO_3 + 3CaF_2 + 3CO_2.$$

In die Lösung leitet man die entweichende Kohlensäure, welche unter Bildung von Natriumcarbonat Aluminiumhydroxyd abscheidet: $2Na_3AlO_3 + 3CO_2 + 3H_2O = 3Na_2CO_3 + 2Al(OH)_3$. Man löst das Aluminiumhydroxyd in Schwefelsäure, versetzt mit Kaliumsulfat und verdampft zur Kristallisation.

Eigenschaften. Grosse, farblose Oktaëder, löslich in 8 Theilen Wasser mit saurer Reaction, beim Erhitzen in ihrem Kristallwasser schmelzend und bei weiterem Erhitzen in wasserfreien Alaun (sog. gebrannter Alaun, Alumen ustum), eine weisse poröse Masse, übergehend. Auch in Würfelform ist der Alaun bekannt und bildet so den neutralen oder kubischen Alaun, welcher in Wasser mit neutraler Reaction löslich ist. Alaun coagulirt Eiweiss, Caseïn und bei Gegenwart von Alkali Leimlösung. Findet auch gemengt mit Zucker als *Al. sacharatum*, mit Kino als *Al. kinosatum seu draconisatum* und mit Benzoë und Wasser gekocht als *Liquor haemostaticus Pagliari* medicinische Anwendung.

Alumen plumosum, Federalaun, ist keine Aluminiumverbindung, sondern Calciummagnesiumsilicat.

Aluminiumsilicate. Vorkommen siehe Aluminium. Reines Aluminiumsilicat bildet eine weisse Masse und findet sich in grossen Lagern als $H_2Al_2(SiO_4)_2 + H_2O$, Kaolin, Porzellanthon, Porzellanerde, officinell als Bolus alba oder Argilla, entstanden durch Verwittern der Feldspate,

$$\overset{II}{M}Al_2Si_6O_{16} \ (M = Na_2, Ka_2, Mg, Ca).$$

Durch den Einfluss des Wassers und der Kohlensäure werden die Feldspate derart zersetzt, dass ihnen die alkalischen Erden als lösliche Bicarbonate, die Alkalien als lösliche Silicate (die durch die Kohlensäure in Carbonate und freie Kieselsäure zerlegt werden) entzogen werden, z. B.:

$$K_2Al_2Si_6O_{16} + 2H_2O = K_2Si_4O_9 + H_2Al_2(SiO_4)_2 + H_2O.$$
$$CaAl_2(SiO_4)_2 + 2H_2O + 2CO_2 = CaH_2(CO_3)_2 + H_2Al_2(SiO_4)_2.$$

Die verschiedenen Arten gewöhnlichen Thons bilden mächtige Schichten der jüngeren Formationen; sie sind durch Verwitterung Feldspat führender Gesteine entstanden und bestehen aus Kaolin, der mit anderen Silicaten, Calciumcarbonat, Eisenhydroxyd etc. veruneinigt ist.

Thon saugt begierig Wasser ein und bildet damit eine zähe Masse, die knet- und formbar ist und durch Glühen ihr Volumen bedeutend verringert, wobei die Härte des Thons oft so bedeutend zunimmt, dass er am Stahle Funken gibt; seine Eigenschaft, mit Wasser eine plastische Masse zu geben, hat er nach dem Glühen ganz verloren und bildet eine poröse, Wasser durchlassende Masse. Reiner Thon ist unschmelzbar; durch Beimengungen von Kalk, Eisenoxyd, Bleioxyd oder Alkalien wird er mehr oder minder schmelzbar und dann für Wasser undurchdringlich.

Porzellan- und Thonwaren bestehen aus gebranntem Thon. der mit einem solchen, die Schmelzung befördernden Zuschlage (mit Feldspat) oder mit einer dünnen Schicht eines schmelzbaren Silicats, das einen undurchdringlichen, glasartigen Ueberzug (Glasur) bildet, versehen ist.

Nach der Reinheit des Thons und nach der Temperatur bei der Herstellung unterscheidet man:

a) Dichte Thonware, auf dem Bruche glasartig und mehr oder minder durchscheinend. (Porzellan und Steinzeug.) Obgleich dieselbe durch den Zuschlag beim Brennen für Wasser undurchdringlich wurde, so überzieht man sie doch mit einer Glasur, um die rauhe und matte Oberfläche glatt und glänzend zu machen.

Unglasirtes Porzellan heisst Biscuit. Porzellan ist durchscheinend, Steinzeug nicht. Letzteres ist weiss, grau, gelb oder braun gefärbt.

b) Poröse Thonware, auf dem Bruche erdig und völlig undurchsichtig, saugt Wasser ein und klebt an der Zunge. (Fayence oder Steingut, Töpferwaren und Ziegelsteine.)

Cement wird auch künstlich dargestellt durch Glühen von Thon mit Kalkstein und kann als Calcium-Aluminiumsilicat betrachtet werden.

Ultramarin. Als Lasurstein, *Lapis Lazuli*, findet sich ein Mineral, dessen blaues Pulver früher als Ultramarin in den Handel kam; jetzt stellt man Ultramarin künstlich dar durch Erhitzen eines Gemenges von Porzellanthon, Natriumsulfat, Schwefel und Holzkohle. Bei Luftabschluss erhält man eine grüne Masse (grünes Ultramarin), welche, nach Zusatz von Schwefel bei Luftzutritt nochmals geglüht, blau wird. Verdünnte Säuren entfärben Ultramarin unter H_2S-Entwickelung und Abscheidung von Schwefel und Kieselsäuregallerte; es enthält wahrscheinlich Natriumaluminiumsilicat, $Na_2Al_2(SiO_4)_2$, und Natriumpolysulfide.

Aluminiumacetat, *Al. aceticum*, $Al(C_2H_3O_2)_2(OH)$ ist nur in wässriger Lösung bekannt, welche 7—8% stark als *Liquor Aluminii acetici, Al. aceticum solutum, Liquor Burowii*, medicinische Verwendung findet; der Liquor bildet eine schwach nach Essigsäure riechende, sauer reagirende, süsslich zusammenziehend schmeckende, klare, farblose Flüssigkeit, welche schon über 20° basisches Salz abscheidet.

Aluminium acetico-tartaricum, dessen Formel noch nicht festgestellt ist, wirkt milder als das Acetat und wird in 1—3% Lösung verwendet; es bildet fast farblose, gummiartige Stücke, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Aluminium acetico-glycerinatum bildet hygroskopische, in Wasser leicht lösliche Blättchen, deren Formel noch nicht bekannt ist.

Alumnol ist ein Aluminiumsalz der Naphtolsulfonsäure, $C_{10}H_6(OH)(SO_3H)$, welches ein farbloses, nicht hygroskopisches, leicht in Wasser lösliches Pulver bildet, dessen Formel und Darstellungsweise noch nicht näher bekannt ist. Dient als antiseptisches und adstringirendes Mittel.

Sozal, phenolsulfonsaures Aluminium, $(C_6H_4.OH.SO_3)_3Al$, bildet krystallinische, leicht lösliche Körner von schwachem Phenolgeruch und wird wie Al. aceticum verwendet.

Aluminium oleinicum, $Al(C_{18}H_{33}O_2)_3$, wird als Antisepticum in Salbenform mit Fett verrieben verwendet.

Aluminium-Kalium sulfophenolicum, $AlK(C_6H_4 \cdot OH \cdot SO_3)_4$, wird ebenfalls medicinisch verwendet. (Näheres über die arzneilich verwendeten *Aluminium-Präparate* im Bd. Pharmakologie dieser „Bibliothek“).

Erkennung der Aluminiumverbindungen:

a) Mit Kobaltsalzlösung befeuchtet auf Kohle geglüht, färben sie sich schön blau. (Thenard's Blau).

b) Ammoniak oder Ammoniumsulfid fällen Aluminiumhydroxyd, unlöslich im Ueberschusse des Fällungsmittels.

c) Kali- oder Natronlauge fällen Aluminiumhydroxyd, leicht löslich im Ueberschusse des Fällungsmittels.

In organischen Aluminiumverbindungen treten die Reactionen b und c erst nach dem Zerstören der organischen Substanz ein. C. Arnold.

Zur Gruppe des Aluminiums werden ausser diesem selbst noch die Metalle Gallium, Indium und Thallium gerechnet, daher dieselben hier besprochen werden sollen.

Gallium (Ga = 70), ein von Lecoq de Boisbaudran spectralanalytisch entdecktes Element, das in Eigenschaft und Verhalten mit dem von Mendelejeff auf Grund des periodischen Systems der Elemente vorhergesagten Ekaaluminium übereinstimmt. Es findet sich in einzelnen Zinkblenden, jedoch immer nur in sehr geringer Menge. Es wird gewonnen, indem man die Blende röstet und mit verdünnter Schwefelsäure extrahirt; es hinterbleibt ein galliumreicher Rückstand, aus dem durch eine ziemlich langwierige Reihe von Operationen das Gallium abgeschieden wird.

In geschmolzenem Zustande ist das Metall silberweiss, krystallisirt bildet es bläulich weisse klinorhombische Octaëder; es schmilzt bei 30° C.; wird es einige Zeit auf einer etwas über seinem Schmelzpunkt liegenden Temperatur erhalten, so erstarrt es beim Abkühlen nicht sogleich, sondern bleibt, unter genügender Vorsicht aufbewahrt, selbst wochenlang flüssig; in Berührung mit einer Spur krystallisirtem Gallium aber findet sofort Erstarrung statt. An der Luft erhitzt, verflüchtigt sich Gallium nicht in merklicher Menge und wird nur wenig oxydirt. In Salzsäure ist es leicht, in NO_3H in der Kälte schwierig, in der Wärme leichter löslich, ebenso löst es sich in Alkalien und Ammoniak. Mit Aluminium liefert es feste und flüssige Legirungen, die Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur, energisch bei 40° C. zersetzen.

Verbindungen. Gallium vereinigt sich mit den Halogenen direct zu flüchtigen, hygroskopischen Verbindungen, die in wenig Wasser löslich sind, beim Erhitzen mit einem Ueberschuss von Wasser aber Niederschläge bilden, die aus basischen Salzen bestehen. — Das Galliumsulfat bildet nicht zerfliessliche Krystalle, die an Stelle von Aluminiumsulfat im Alaune eintreten können. Der Kalialaun des Galliums ist in kaltem Wasser löslich, beim Kochen trübt sich die Lösung unter Abscheidung von basischem Sulfat.

Nachweis der Gallium-Verbindungen. Durch NH_3 oder Aetzalkalien entsteht ein weisser, im Ueberschuss löslicher Niederschlag; durch Absättigen mit Essigsäure wird aus der Lösung der Niederschlag wieder gefällt. Mit Schwefelsäuren geben die Gallium V. einen weissen, im Ueberschuss nicht löslichen Niederschlag. Das Spectrum des

Galliums in der gewöhnlichen Bunsenflamme zeigt eine rasch verschwindende blaue Linie; im Funkenspectrum dagegen zeigen sich zwei charakteristische violette Streifen.

Indium wurde 1863 von Reich und Richter spectroskopisch entdeckt. Symbol = In, Atomgewicht = 113·4. Findet sich in geringer Menge in gewissen Zinkerzen (namentlich zu Freiberg) und im Wolframerz. Bei der Darstellung von Zink aus diesen Erzen geht es in das Metall über und kann von demselben durch Behandeln mit zur völligen Lösung derselben ungenügenden Mengen Säure getrennt werden. Zur Darstellung aus den Erzen direct wird das I. in das Sesquioxyd In_2O_3 übergeführt, das durch Wasserstoff, Kohle oder Natrium reducirt wird. — Das I. stellt ein weisses, glänzendes Metall dar, das weicher wie Blei ist. Es ist leicht dehnbar, sein spec. Gew. beträgt etwas über 7. Es schmilzt bei 176° und bei weiterem Erhitzen verdampft es; es ist schwerer flüchtig als Zink und Cadmium. Bei ungehindertem Luftzutritt über seinen Schmelzpunkt erhitzt, verbrennt es mit blauer Flamme zu Sesquioxyd. In verdünnten Säuren ist es löslich unter Bildung der Sesqioxydverbindungen. Der dabei entwickelte Wasserstoff brennt angezündet mit violblauer Flamme (bedingt durch Verflüchtigung kleiner Mengen von I.).

Verbindungen: Es gibt zwei Reihen von Verbindungen des I., solche, die sich vom Oxydul In O, und solche, die sich von Sesquioxyd In_2O_3 ableiten. Letztere sind die häufiger vorkommenden. Die der Formel InX_3 entsprechenden Halogenverbindungen entstehen durch directe Vereinigung von Cl, Br, J. mit dem Metall. Sie bilden krystallisirbare, hygroskopische, flüchtige Verbindungen. Das Sesquioxyd selbst bildet sich beim Glühen des Carbonates, Nitrates oder des entsprechenden Hydroxydes (letzteres durch Fällung einer Sesquioxydsalzlösung durch NaOH als voluminöse Gallerte erhältlich). Es bildet eine strohgelbe, beim Erhitzen sich bräunende Masse, die beim Erkalten die ursprüngliche Farbe wieder annimmt. Es ist sehr schwer schmelzbar. Durch Lösen der Verbindungen in SO_4H_2 erhält man das Sulfat, das, analog dem Aluminium, mit Alkalisulfaten zu Alaunen zusammenzutreten vermag. Dem Indiumoxyd entspricht auch eine Schwefelverbindung In_2S_3 (Indiumsulfid), die man sowohl durch Zusammenschmelzen von metallischem I. mit elementarem Schwefel, als durch Einwirkung von H_2S auf neutrale I. Lösungen erhalten kann. Es bildet einen gelben, in verdünnten Säuren unter Entwicklung von SH_2 löslichen Niederschlag, der beim Erhitzen an der Luft in Indiumoxyd übergeht, während SO_2 entweicht.

Nachweis der Indiumsalze. Dieselben sind in Wasser oder verdünnten Säuren löslich. Aus den Lösungen wird durch Kali- oder Natronlauge gallertiges Hydroxyd gefällt, das sich im Ueberschuss des Fällungsmittels zu einer Flüssigkeit löst, aus der sich beim Erhitzen wieder Hydroxyd abscheidet. Auch durch NH_3 entsteht ein Niederschlag von Indiumhydroxyd, der aber im Ueberschuss nicht löslich ist. Lösliche Carbonate fällen weisses kohlensaures I. Durch SH_2 wird aus neutralen oder schwach sauren Lösungen gelbes Indiumsulfid gefällt, das in Schwefelalkalien löslich ist. In essigsaurer Lösung wird I. leicht durch CyH gefällt (Unterschied von Cadmium, dessen Reactionen im übrigen dem des I. ziemlich ähnlich sind); ein ähnlicher Niederschlag entsteht auch durch Cy K, derselbe ist im Ueberschuss von CyK löslich. Alle Indiumverbindungen färben die farblose Flamme des Bunsenbrenners violettblau. Das Spectrum des I. wird durch einen intensiv indigblauen und einen etwas schwächeren violetten Streifen charakterisirt.

Thallium, Atomgewicht Tl = 203·6, tritt, wie die anderen Elemente dieser Gruppe, dreiwerthig in den Thalliverbindungen, andererseits aber auch einwerthig in den Thalloverbindungen auf; es zeigt einerseits bemerkenswerthe Aehnlichkeit mit dem Kalium, andererseits mit dem Blei. Mit letzterem hat es fast ein übereinstimmendes Atom- und specifisches Gewicht, ferner theilt es mit ihm die Schwerlöslichkeit des Chlorürs, die Unlöslichkeit seines Jodids, sowie die Fällbarkeit durch Schwefelwasserstoff aus neutralen Lösungen. Mit dem Kalium stimmt es darin überein, dass das Thalliumoxydulhydrat und das Carbonat sich mit alkalischer Reaction in Wasser lösen (kein anderes Schwermetall gibt ein in Wasser lösliches kohlensaures Salz), dass viele Salze des Thalliumoxyduls den Kaliumsalzen isomorph sind und ähnliche Doppelsalze bilden, wie denn z. B. das schwefelsaure T. das schwefelsaure Kalium im Alaun vertreten kann. Alle Thalliumverbindungen sind giftig; einige von ihnen dienen zur Darstellung von Thalliumglas für künstliche Edelsteine und für optische Zwecke, da dasselbe ein grosses Brechungsvermögen zeigt.

Es findet sich in den seltenen Mineralien Crookesit, Berzelianit und manchen Schwefelkiesen und Kupferkiesen. Beim Verarbeiten dieser Kiese in den Schwefelsäurefabriken setzt sich das T. im Flugstaub und im Kammerschlamm ab. Zu seiner Gewinnung kocht man Flugstaub und Schlamm mit verdünnter Schwefelsäure aus, fällt aus der eingeengten Lösung durch Salzsäure Thalliumchlorür, löst dieses nach dem Auswaschen in heisser, concentrirter Schwefelsäure und fällt aus der Lösung des nun reinen, schwefelsauren T. das Metall durch Zink, worauf es zusammengepresst und in einem Tiegel geschmolzen wird.

Es ist ein zinnweisses, glänzendes, sehr weiches Metall vom spec. Gew. 11·9, bei 285° schmelzend, bei Rothgluth destillirend, an der Luft sich bald mit einer Oxydschicht bedeckend, Wasser erst bei Rothgluth zersetzend, weshalb man es am besten unter ausgekochtem Wasser aufbewahrt. An der Luft erhitzt verbrennt T. mit schön grüner

Flamme, deren Spectrum eine intensiv grüne Linie zeigt. Von verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure wird es leicht gelöst, dagegen wird es von Salzsäure wegen der Unlöslichkeit des Chlorthalliums wenig angegriffen. Mit den Halogenen, sowie mit Schwefel und Phosphor verbindet es sich direct; Kupfer, Blei, Quecksilber, Silber und Gold fällt es aus ihren Lösungen.

Verbindungen: Thallochlorid, TlCl, entsteht beim Erhitzen von T. in Chlorwasserstoffgas und fällt aus den Lösungen der Thallosalze durch HCl; bei der Einwirkung von Chlor auf Tl oder TlCl unter Wasser entsteht in Wasser lösliches Thallichlorid, $TlCl_3$, bei 100° in TlCl + Cl_2, zerfallend; aus seinen Lösungen fällen Alkalien Thallihydroxyd, TlO . OH, als braunes Pulver, bei 100° in schwarzes Thallioxyd, Tl_2O_3 übergehend. Thallohydroxyd, Tl . OH, fällt aus Thallosalzlösungen mit Aetzbaryt, bildet gelbe, wasserlösliche Prismen und geht beim Erhitzen auf 100° in schwarzes Thallooxyd, Tl_2O, über.

Nachweis: Bei Säureüberschuss werden die Thalliumverbindungen durch H_2S nicht, durch Schwefelammonium hingegen vollkommen als schwarzes Thallosulfid, Tl_2S, gefällt, Jodmetalle fällen Thallojodid, TlJ (aus Thallisalzen unter Jodentwicklung), dessen orangegelbe Farbe schnell reingelb wird (empfindliche Reaction), die kleinsten Mengen werden durch die Flammenreaction (siehe oben) erkannt.

Amidosäuren. Die Gruppe der Amidosäuren ist vorwiegend von Interesse wegen ihrer Bedeutung für den Lebensprocess. Wir finden Amidosäuren häufig in Säften des Thier- und Pflanzenkörpers (s. Leucin, Asparagin, Amidoglutarsäure) und wir beobachten sie stets als Zersetzungsproducte, wenn Eiweissstoffe, Leim und verwandte Materien tiefgreifende Zersetzungen — sei es durch Fäulnis, sei es durch Einwirkung von Säuren oder Alkalien — erleiden. In den complexen Molecülen dieser physiologisch so überaus wichtigen Substanzen, deren Aufklärung und Synthese zu den höchsten Zielen der organischen Chemie gehört, müssen demnach Reste von Amidosäuren einen integrirenden Bestandtheil ausmachen.

Die Amidosäuren kann man auffassen als Amidoderivate der einbasischen Fettsäuren, in denen ein Atom Wasserstoff durch die Amidogruppe vertreten ist:

$$\begin{array}{cc} CH_3 & CH_2NH_2 \\ | & | \\ COOH & COOH \\ \text{Essigsäure.} & \text{Amidoessigsäure.} \end{array}$$

Sie werden daher gewöhnlich Amidofettsäuren genannt. Von den isomeren Säureamiden unterscheiden sie sich wesentlich durch die feste Bindung der Amidogruppe, welche durch Kochen mit Alkalien nicht abgespalten werden kann.

Die wichtigsten allgemeinen Bildungsweisen der Amidosäuren sind folgende:

1. Umwandlung der Monohalogenfettsäuren beim Erhitzen mit Ammoniak:

$$CH_2ClCOOH + 2NH_3 = CH_2NH_2COOH + NH_4Cl.$$

2. Reduction der Nitro- und Isonitrososäuren mittelst nascirenden Wasserstoffs:

$$\underset{\beta\text{-Nitropropionsäure.}}{CH_2NO_2CH_2COOH} + 3H_2 = \underset{\beta\text{-Amidopropionsäure.}}{CH_2NH_2CH_2COOH} + 2H_2O.$$

3. Umwandlung der Cyanfettsäuren mittelst nascirenden Wasserstoffs:

$$\underset{\text{Cyan-Ameisensäure.}}{CNCOOH} + 2H_2 = \underset{\text{Amidoessigsäure.}}{CH_2NH_2COOH.}$$

4. Synthetisch können die Amidosäuren aus den Aldehydammoniaken beim Erhitzen mit Blausäure und Salzsäure gewonnen werden. Es entstehen zunächst Cyanide:

$$CH_3CH\begin{cases}NH_2\\OH\end{cases} + CNH = CH_3CH\begin{cases}NH_2\\CN\end{cases} + H_2O,$$

aus denen dann beim Kochen mit Salzsäure die Amidosäuren gebildet werden:

$$CH_3CH\begin{cases}NH_2\\CN\end{cases} + 2\,H_2O = CH_3CHNH_2COOH + NH_3.$$

Die Amidosäuren sind krystallinische Körper, zuweilen von süssem Geschmack, meist in Wasser leicht löslich, in Alkohol und Aether dagegen nicht oder wenig löslich.

In ihrem chemischen Verhalten vereinigen sie die Charaktere der primären Amine und der Carbonsäuren; durch die Gegenwart der basischen Amidogruppe werden sie zur Salzbildung sowohl mit Säuren wie mit Metalloxyden befähigt. Auch eine „innere Salzbildung" durch gegenseitige Absättigung der beiden Gruppen von entgegengesetztem Charakter scheint denkbar; der einfachsten Amidosäure, z. B. der Amidoessigsäure oder dem Glycocoll, könnte man statt der Formel CH_2NH_2COOH die Formel eines „inneren Ammoniumsalzes"

$$\begin{array}{l} CH_2{-}NH_3 \\ | \qquad\quad | \\ CO{-}O \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} CH_2NH_3{-}O.CO \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CO.O{-}NH_3{-}CH_2 \end{array}$$

beizulegen geneigt sein. Diese Auffassung erscheint in Rücksicht auf die physikalischen Eigenschaften mancher Aminsäuren — ihre hohen Schmelzpunkte, ihre Unlöslichkeit in Alkohol und Aether — beachtenswerth und kann auch durch einige Punkte in ihrem chemischen Verhalten begründet werden; sie ist unzweifelhaft geboten für die Trialkylderivate bei denen sich — wie z. B. bei dem Trimethylglycocoll, dem Betaïn

$$\begin{array}{l} CH_2{-}N(NH_3)_3 \\ | \qquad\quad | \\ CO{-}\ \ O \end{array}$$

— durch die leichte Abspaltung tertiärer Amine nachweisen lässt, dass sie drei Alkylreste an Stickstoff gebunden enthalten.

Alkylderivate können sich von den Amidosäuren ableiten durch die Einführung der Alkylreste in die Amidogruppe oder in die Carboxyl-Gruppe. Im ersten Falle entstehen Verbindungen vom Typus der secundären, tertiären Amine und Ammoniumbasen:

$$\begin{array}{l} CH_2NHCH_3 \\ \quad\diagdown \\ \quad COOH \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_2N(CH_3)_2 \\ | \\ COOH \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_2{-}N(CH_3)_3, \\ | \qquad\quad | \\ CO{-}\ \ O \end{array}$$

wie man sie durch Einwirkung von Aminen auf halogensubstituirte Säuren oder durch Alkyliren der primären Amidosäuren erhält. Im zweiten Falle entstehen salzbildende Ester; ihre Chlorhydrate, wie $C_2H_5OCOCH_2NH_2.HCl$, erhält man, wenn man die alkoholische Lösung der Amidosäure mit Chlorwasserstoff sättigt.

Verbindungen, welche Wasserstoff der Amidogruppe durch Säurereste vertreten enthalten, werden durch Einwirkung von Säurechloriden oder Anhydriden auf die Amidosäuren gebildet; in die Gruppe derartiger Verbindungen gehören manche physiologisch interessante Substanzen, wie Hippursäure, Glycocholsäure u. s. w.

Von grossem Interesse sind die Umwandlungen, welche die Amidosäuren unter dem Einflusse der salpetrigen Säure erleiden, die Amidosäuren selbst verhalten sich den primären Aminen der Fettreihe analog; unter Austausch von Amid gegen Hydroxyd liefern sie die entsprechenden Oxysäuren:

$$\begin{array}{l} CH_2COOH \\ | \\ CH(NH_2)COOH \end{array} \quad - \quad \begin{array}{l} CH_2COOH \\ | \\ CH(OH)COOH. \end{array}$$

Die Ester der Amidosäuren dagegen gehen, in Form ihrer salzsauren Salze mit Natriumnitrit behandelt, in Ester von Diazosäuren über:

$$CH_2NH_2COOC_2H_5 \quad CH_2N_2COOC_2H_5.$$

Die nahen Beziehungen der Amidosäuren zu den Oxysäuren, die man durch die oben erwähnte Reaction der salpetrigen Säure zur Erscheinung bringen kann, treten ferner im Verhalten bei der Wasserabspaltung hervor, das bei beiden Classen in ähnlicher Weise durch die Stellung des Carboxyls zur Amid-, respective Hydroxylgruppe beeinflusst wird. α-Amidosäuren liefern Anhydride durch Zusammentritt mehrerer Molecüle, wie etwa:

$$CH_2\langle\begin{array}{l} NH{-}CO \\ CO{-}NH \end{array}\rangle CH_2;$$

γ- und δ-Amidosäuren dagegen können Anhydride liefern, z. B.:

$$\begin{array}{l} CH_2{-}CH_2{-}CH_2 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ NH \text{ ——— } CO \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2 \\ | \qquad\qquad\qquad\quad\ \ | \\ NH \text{ ————— } CO. \end{array}$$

welche den Lactonen analog gebaut sind und daher zuweilen auch „Lactame" genannt werden.

Amidoessigsäure oder **Glycocoll** $C_2H_5NO_2 = CH_2NH_2COOH$ (Glycin, Leimzucker oder Leimsüss) wurde zuerst als Spaltungsproduct des Leimes — beim Kochen mit Baryt oder verdünnter Schwefelsäure entstehend — beobachtet. Es ist in unverbundenem Zustande natürlich vorkommend bisher nur in dem Muskelgewebe einer essbaren Muschel (Pecten irradians) aufgefunden, findet sich aber sehr häufig in natürlichen Producten in Gestalt seines Trimethylderivates Betaïn und seiner Acylderivate. Zu den letzteren gehört die Hippursäure — das Benzoylderivat des Glycocolls $C_6H_5CONHCH_2COOH$—, welche sich beim

Kochen mit wässerigen Säuren in Benzoësäure und Glycocoll spaltet:

$$C_6H_5CONHCH_2COOH + H_2O = C_6H_5COOH + NH_2CH_2COOH.$$

Diese Bildungsweise wird am zweckmässigsten zu seiner Darstellung benutzt.

Man kocht 1 Theil Hippursäure am Rückflusskühler 10—12 Stunden lang mit 4 Theilen Schwefelsäure (1 : 2 verdünnt) und lässt die gebildete Benzoësäure in einer flachen Schale auskrystallisiren. Hierauf dampft man die filtrirte Flüssigkeit ein, schüttelt mit Aether aus zur Entfernung der Benzoësäure, neutralisirt dann mit Baryumcarbonat und dampft dann nach abermaligem Filtriren zur Krystallisation ein. Zur synthetischen Darstellung erhitzt man 1 Theil Monochloressigsäure mit 3 Theilen festem Ammoniumcarbonat in einem Kolben zunächst auf 60 bis 70° und zuletzt auf 130°. Die Schmelze wird dann in Wasser gelöst, mit Bleioxyd zur Entfernung des Ammoniaks längere Zeit gekocht, aus dem Filtrat das Blei durch Schwefelwasserstoff beseitigt und dann zur Krystallisation eingedampft.

Glycocoll bildet monokline Krystalle, löst sich in 4·3 Theilen kaltem Wasser, ist in absolutem Alkohol unlöslich, bräunt sich bei 228°, schmilzt unter Zersetzung zwischen 232 und 236° und schmeckt süss. Gegen Säuren ist es ziemlich beständig, auch von concentrirter Kalilauge wird es nur wenig angegriffen.

Glycocollquecksilber, Hydrargyrum glycocolicum $(C_2H_4NO_2)_2Hg$, durch Auflösen von frisch gefälltem Quecksilberoxyd in Glycocolllösung darstellbar, findet in Lösung von 1 Procent beschränkte arzneiliche Anwendung.

Alkylderivate des Glycocolls.

Sarkosin, Methylamidoessigsäure, $CH_2\left\langle\begin{matrix}COOH_3\\NHCH_3\end{matrix}\right.$, wird aus den natürlichen Stoffen Kreatin und Caffeïn durch Spaltung, synthetisch durch Einwirkung von Methylamin auf Chloressigsäure gewonnen.

Es bildet rhombische Säulen, ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich und schmeckt schwach süsslich. Bei 210 bis 215° fängt das Sarkosin an flüssig zu werden.

Betaïn, $C_5H_{11}NO_2 + H_2O$, wurde zuerst von SCHEIBLER in dem Rübensaft gefunden; später ist es häufig als Bestandtheil von Pflanzentheilen — so der Baumwollsamen und Wickensamen — beobachtet worden. Von physiologischem Interesse ist es durch seine nahen Beziehungen zum Cholin, aus dem es durch Oxydation gewonnen werden kann. Synthetisch ist es durch Methylirung von Glycocoll und durch Addition von Chloressigsäure an Trimethylamin erhalten. Es krystallisirt aus Alkohol in grossen, glänzenden Krystallen, die an der Luft zerfliessen, verliert bei 100°, sowie beim Stehen über Schwefelsäure sein Krystallwasser, ist in Wasser sehr leicht löslich und zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwickelung von Trimethylamindämpfen; sein Chlorhydrat krystallisirt wasserfrei in schönen monoklinen luftbeständigen Krystallen. Das Betaïn ist nicht giftig. Es wird zu den Alkaloïden gerechnet (s. a. d. S. 149).

Acylderivate des Glycocolls.

Das Glycocoll ist auch befähigt mit organischen Säuren Verbindungen einzugehen, indem ein Wasserstoffatom der Amidgruppe durch einen Säurerest vertreten wird. Zu diesen sog. Acyl-Derivaten gehören eine ganze Reihe physiologisch interessanter Körper. Im Jahre 1824 wies WÖHLER zum ersten mal nach, dass im thierischen Körper aus Glycocoll und Benzoësäure synthetisch Hippursäure entsteht. Aehnliche Synthesen geht das Glycocoll mit einer ganzen Reihe von Körpern im Organismus ein. So paaren sich mit dem Glycocoll alle substituirten Benzoësäuren, die Oxybenzoësäuren, die Toluyl-, Mesitylen-, Cumin-, und Phenylessigsäure. Auch das Furfurol gibt mit dem Glycocoll theils eine gepaarte Pyroschleimsäure (Pyromukursäure), theils eine gepaarte Furfurakrylsäure (Furfurakrylursäure). Eine genauere Besprechung

dieser interessanten Synthesen und Verbindungen würde uns hier zu weit führen und wird später bei den einzelnen Verbindungen erfolgen.

Leucin, $C_6H_{13}NO_2$, ist wahrscheinlich als *α*- Amidonormalcapronsäure, $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2COOH$, aufzufassen. Das Leucin findet sich in der Leber, der Milz, der Pankreasdrüse, dem Lungengewebe u. s. f. Auch in den Kartoffelknollen, in den Keimen der Wicken und der Kürbisse, in der Hefe, in der Melasse kommt es vor. Es entsteht als charakteristisches Zersetzungsproduct aller Eiweisskörper und des Leimes, wenn dieselben der Fäulnis, der Einwirkung des Pankreasdrüsenfermentes, verdünnter Säuren oder Alkalien unterworfen werden.

Zur Darstellung des Leucins kocht man 2 Theile Hornspähne mit 5 Theilen Schwefelsäure und 13 Theilen Wasser 24 Stunden lang, neutralisirt mit Kalkmilch, filtrirt und fällt aus dem Filtrat den Kalk genau mit Oxalsäure aus. Beim Eindampfen scheidet sich zunächst Tyrosin, bei weiterer Concentration Leucin aus, welches dann durch Umkrystallisiren aus ammoniakhaltigem Alkohol zu reinigen ist.

Das Leucin krystallisirt in farblosen, glänzenden, sich fettig anfühlenden, geruch- und geschmacklosen Blättchen. Es schmilzt etwa bei 170° und sublimirt dabei theilweise. Bei stärkerem Erhitzen zerfällt es in Amylamin und Kohlensäure. In salzsaurer Lösung ist das Leucin linksdrehend.

Tyrosin, $C_6H_4<^{OH}_{CH_2}$ / $CH(NH_2)COOH$, findet sich zuweilen im pathologischen Harn, ferner in der Cochenille, in der Melasse, in der Leber, der Milz, der Pankreasdrüse, sowie im alten Käse. Es entsteht neben Leucin, Asparagin- und Glutaminsäure bei der Fäulnis, sowie beim anhaltenden Kochen von Eiweissstoffen, Horn etc. mit verdünnten Mineralsäuren. Die in organisch-chemischen Laboratorien übliche Darstellung durch Kochen von Hornspähnen mit verdünnter Schwefelsäure ist sehr umständlich und zeitraubend, weit bequemer ist die in medicinisch-chemischen Laboratorien übliche Gewinnung durch Pankreasverdauung von Eiweiss, und zwar nimmt man am besten gut ausgewaschenes Blutfibrin.

Das Tyrosin bildet seidenglänzende, büschelförmig gruppirte feine Nadeln, vom Schmelzpunkt 235°, welche sich schwer in Wasser, sehr wenig in Alkohol und kaum in Aether lösen. In Ammoniak und Aetzalkalien ist es ziemlich löslich. Es ist linksdrehend. Wurde auch synthetisch erhalten.

Uebergiesst man Tyrosin in einer Porzellanschale mit wenigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, so löst es sich beim gelinden Erwärmen mit vorübergehend rother Farbe auf. Sättigt man alsdann nach dem Verdünnen mit Wasser die Flüssigkeit mit fein vertheiltem Baryumcarbonat, so erleidet das Filtrat auf vorsichtigen Zusatz von verdünnter, neutraler Eisenchloridlösung eine schöne violette Färbung. Durch letztere Reaction lässt sich Tyrosin noch in einer Verdünnung von 1 : 6000 erkennen.

Alanin oder *α*-Amidopropionsäure, $CH_3CH(NH_2)COOH$, entsteht aus den *α*-Halogenpropionsäuren durch Ammoniak. Es bildet farblose, süss schmeckende Nadeln, die sich in 4·6 Theile Wasser, schwer in Alkohol lösen. Alaninquecksilber, Hydrargyrum amidopropionicum: $(C_3H_6NO_2)_2Hg$, findet in Lösung von 1—2% beschränkte arzneiliche Anwendung.

Asparagin, $C_2H_3(NH_2)\begin{matrix}CONH_2\\COOH\end{matrix} + H_2O$, findet sich fertig gebildet in vielen Pflanzensäften vor. So kommt es z. B. vor im Spargel — in dem es zuerst gefunden wurde und nach dem es genannt worden ist — in der Süssholz-, Althee- und Schwarzwurzel, in den Runkelrüben, in den im Dunkeln entwickelten Keimen der Leguminosen, in den entwickelten Leguminosenpflanzen vor der Blüthe, in den Keimen des Getreides u. s. w.

Zur Darstellung benützt man zweckmässig den Saft gekeimter Wicken, Bohnen oder Erbsen. Zur Abscheidung der Eiweissstoffe kocht man denselben

auf, dampft die filtrirte Lösung zum Syrup ein und reinigt die nach längerer Zeit ausgeschiedenen Krystalle durch Auskrystallisiren.

Das so gewonnene Asparagin bildet mit 1 Molecül Wasser grosse, rhombische, hemiedrische Prismen, löst sich in 47 Theilen Wasser von 20°, ist in Alkohol unlöslich, dreht in wässeriger Lösung nach links und ist geschmacklos.

Bei der Krystallisation des aus Wickenkeimen dargestellten Asparagins erhält man neben dem gewöhnlichen, linkshemiedrischen Asparagin ebenso ausgebildete, aber rechtshemiedrische Krystalle des optisch entgegengesetzten, in wässeriger Lösung rechtsdrehenden Asparagins, welches sich von dem gewöhnlichen Asparagin wesentlich durch seinen süssen Geschmack unterscheidet.

Asparaginsäure oder Amidobernsteinsäure, $COOHCHNH_2CH_2COOH$, entsteht aus ihrem Amid — dem eben besprochenen Asparagin — durch Verseifung mit kochender Salzsäure. Als Verseifungsproduct des in den Zuckerrüben enthaltenen Asparagins tritt die Säure in dem mit Kalk geschiedenen Rübensaft der Zuckerfabriken auf und kann namentlich aus der Melasse bequem gewonnen werden; sie wird ferner aus Eiweisskörpern durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure erhalten.

Die Asparaginsäure krystallisirt in rhombischen Blättchen und löst sich in 222 Theilen Wasser von 20°. Sie ist nach den oben angeführten Bildungsweisen, unter Vermeidung zu hoher Temperaturen gewonnen, optisch activ — und zwar in stark saurer Lösung stark rechtsdrehend, in wässeriger Lösung schwach linksdrehend, in alkalischer Lösung stärker linksdrehend.

Amidoglutarsäure, $COOHCH_2CH_2CHNH_2COOH$, häufig auch Glutaminsäure genannt, schliesst sich nicht nur in ihrer Constitution an die Asparaginsäure an, sondern ist auch durch gemeinsames Vorkommen und Entstehung eng mit derselben verknüpft. In Gestalt des dem Asparagins analogen Glutamins, $C_3H_5(NH_2){<}{\substack{COOH\\CONH_2}}$, findet sie sich zugleich mit dem Asparagin im Rübensaft, ferner in Keimpflanzen (Kürbis- und Wickenkeimlingen), zugleich mit dem Tyrosin in den Wurzelknollen von Stachys tuberifera. Neben Asparaginsäure tritt sie auch bei der Spaltung der Eiweisskörper auf. Sie krystallisirt in kleinen Blättchen, schmilzt unter Zersetzung bei 202°, und ist in wässeriger Lösung rechtsdrehend.

Das **Glutamin**, $C_3H_5(NH_2){<}{\substack{COOH\\CONH_2}}$, krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln, löst sich in etwa 25 Th. Wasser von 16° und ist in starkem Weingeist unlöslich. Spaltet man Eiweisskörper mit Barytwasser bei 150—160°, so erhält man eine inactive Amidoglutarsäure, welche durch Penicillium glaucum die linksdrehende Amidoglutarsäure liefert und synthetisch durch Reduction von α-Isonitrosoglutarsäure, $COOHC(NOH)CH_2CH_2COOH$, gewonnen ist.

Cystin, $(CH_3CSNH_2COOH)_2$, findet sich in Spuren im normalen Harn, ferner zuweilen in der Leber, in den Nieren, in den Harnsedimenten, sowie in den Nieren- und Blasensteinen. Dasselbe bildet mikroskopisch kleine, durchsichtige, sechsseitige Blättchen, welche in Wasser kaum, in Alkohol gar nicht löslich sind. Mineralsäuren, Aetzalkalien und Ammoniak lösen dasselbe leicht auf. Stark linksdrehend.

Das Cystin unterscheidet sich von der Harnsäure, welche unter dem Mikroskope bisweilen ähnliche Formen zeigt, durch das Fehlen der Murexidreaction.

Cysteïn entsteht durch Reduction des Cystins mit Zinn und Salzsäure. In Wasser ziemlich leicht lösliches Krystallpulver, dessen Lösung durch Sauerstoff-Aufnahme rasch wieder Cystin liefert.

Serin entsteht neben anderen Producten (Leucin, Tyrosin) bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf das sogenannte Sericin, den Seidenleim. Das Serin bildet farblose, rhombische Krystalle, die sich in 14 Theilen Wasser, nicht in Alkohol und Aether lösen.

Das Cysteïn und das Serin stehen in naher Beziehung zur α-Amidopropionsäure (Alanin), indem ersteres als Thioalanin, letzteres als Oxyalanin zu betrachten ist:

$$\begin{array}{ccc} CH_3 & CH_3 & CH_2OH \\ | & | & | \\ CHNH_2 & C{<}^{NH_2}_{SH} & CHNH_2 \\ | & | & | \\ COOH & COOH & COOH \\ \alpha\text{-Alanin.} & \text{Cysteïn.} & \text{Serin.} \end{array}$$

Taurocholsäure, $C_{26}H_{45}NSO_7$, wird aus Hundegalle in reinem Zustand erhalten. Sie bildet glänzende, nadelförmige, hygroskopische, bitter schmeckende Krystalle, die leicht in Wasser und Alkohol löslich sind. Beim Erhitzen mit Wasser auf 100° oder beim Kochen mit Aetzalkalien oder Säuren zerfällt sie in Cholsäure und Taurin. (Vergl. Galle.)

Taurin, Amido-Isäthionsäure, $CH_2NH_2CH_2SO_3H$, findet sich frei und in Verbindung mit Cholsäure als Taurocholsäure in der Galle, im Darminhalt, im Lungengewebe, in den Nieren und in der Muskelflüssigkeit kaltblütiger Thiere. Es wird aus Rindsgalle dargestellt und krystallisirt in farblosen, monoklinen Säulen, die sich in 15 Theilen Wasser lösen und in Alkohol unlöslich sind. (Vergl. Galle.) AD. KREUTZ.

Amine. Unter den Kohlenstoffverbindungen finden sich eine Reihe von basich reagirenden Körpern, die als organische Basen bezeichnet werden. Sie enthalten alle Stickstoff, und müssen als Derivate des Ammoniaks aufgefasst werden, wodurch ihr basischer Charakter bedingt wird.

Leiten sich diese Aminbasen nur von einem Molecül Ammoniak ab, so bezeichnet man sie als Monoamine, während die von zwei, bezüglich von drei Molecülen Ammoniak sich ableitenden Basen Diamine, bezüglich Triamine genannt werden.

Es können im Ammoniak ein, zwei und drei Atome Wasserstoff durch Alkyle ersetzt werden, wodurch die primären, secundären und tertiären Amine entstehen. Man bezeichnet sie auch als Amid-, Imid- und Nitrilbasen, z. B.:

$$N\begin{cases} C_2H_5 \\ H \\ H \end{cases} \qquad N\begin{cases} C_2H_5 \\ C_2H_4 \\ H \end{cases} \qquad N\begin{cases} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{cases}$$

Äthylamin. Diäthylamin. Triäthylamin.

Ausser diesen existiren aber auch noch Derivate, die den Ammoniumsalzen und dem hypothetischen Ammoniumhydroxyd NH_4 (OH) entsprechen:

$(C_2H_5)_4$ NCl — Tetraäthylammoniumchlorid.

$(C_2H_5)_4$ N(OH) — Tetraäthylammoniumhydroxyd.

Man bezeichnet diese besonders stark basischen Verbindungen als „quarternäre Ammoniumbasen“.

Die wichtigsten allgemeinen Bildungsweisen dieser Verbindungen sind folgende:

1. Man erhitzt die Jodide und Bromide der Alkoholradicale mit alkoholischem Ammoniak in geschlossenen Gefässen auf etwa 100° (A. W. Hofmann 1849). Es findet hierbei Substitution der Wasserstoffatome durch Alkyle statt, und der gebildete Haloidwasserstoff vereinigt sich mit den Aminen zu Ammoniumsalzen:

$$NH_3 + C_2H_5J = NH_2C_2H_5 . HJ.$$
$$NH_3 + 2C_2H_5J = NH(C_2H_5)_2 . HJ + HJ.$$
$$NH_3 + 3C_2H_5J = N(C_2H_5)_3 . HJ + 2HJ.$$

Destillirt man diese Ammoniumsalze mit Kali- oder Natronlauge, so gehen die freien Amine über: $NH(C_2H_5)_2 . HJ + KOH = NH(C_2H_5)_2 + KJ + H_2O$.

Die tertiären Amine oder Nitrilbasen verbinden sich ferner bei derselben Operation, mit den Alkyljodiden zu Tetraalkylammoniumjodid: $N(C_2H_5)_3 + C_2H_5J = N(C_2H_5)_4J$, welche

durch Destillation mit Natronlauge nicht zersetzt werden, beim Behandeln mit feuchtem Silberoxyd aber Ammoniumbasen geben: $N(C_2H_5)_4J + AgOH = N(C_2H_5)_4OH + AgJ$.

Bei der Einwirkung der primären Alkylhaloide auf Ammoniak entsteht stets ein Gemisch der primären, secundären, tertiären Amine und Ammoniumbasen. Die letzteren können leicht von den Aminen getrennt werden, da sie durch Natronlauge nicht mehr zersetzt werden. Sie bleiben also zurük, wenn man das Gemenge der Basen mit Natronlauge destillirt.

Zur Trennung der primären, secundären und tertiären Amine benutzt man zweckmässig folgendes Verfahren, da fractionirte Destillation nur sehr selten zum Ziele führt. Man behandelt das trockene Gemenge der Basen mit Oxalsäurediäthylester, wodurch das primäre Amin, z. B. Methylamin, in Dimethyloxamid übergeführt wird, das in heissem Wasser löslich ist; Dimethylamin bildet den Ester der Dimethyloxaminsäure, während Trimethylamin unverändert bleibt:

$$2NH_2(CH_3)_2 + C_2O_2\left\langle\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}\right. = C_2O_2\left\langle\begin{matrix}NH\,CH_3\\NH\,CH_3\end{matrix}\right. + 2C_2H_5OH$$

$$NH(CH_3)_2 + C_2O_2\left\langle\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}\right. = C_2O_2\left\langle\begin{matrix}OC_2H_5\\N(CH_3)_2\end{matrix}\right. + C_2H_5OH.$$

Destillirt man das Reactionsproduct, so geht das Trimethylamin unverändert über. Aus dem Rückstand wird durch Wasser das Dimethyloxamid ausgezogen, das bei der Destillation mit Kalilauge in Methylamin und oxalsaures Kali zerfällt:

$$C_2O_2\left\langle\begin{matrix}NH\,CH_3\\NH\,CH_3\end{matrix}\right. + 2KOH = 2NH_2(CH_3) + C_2O_4K_2.$$

Aus dem rückständigen, in Wasser unlöslichen Dimethyloxaminsäureester wird durch Destillation mit Kalilauge Dimethylamin erhalten:

$$C_2O_2\left\langle\begin{matrix}OC_2H_5\\N(CH_3)_2\end{matrix}\right. + 2KOH = NH(CH_3)_2 + C_2O_4K_2 + C_2H_5OH.$$

2. Man destillirt die Ester der Isocyansäure oder Isocyanursäure mit Kalilauge:

$$CO:NCH_3 + 2KOH = NH_2CH_3 + K_2CO_3.$$

Es entstehen bei dieser Reaction nur primäre Amine. Diese Entstehungsweise ist besonders von historischem Interesse; sie führte zur Entdeckung der Amine durch AD. WÜRTZ (1848).

3. Besonders geeignet zur Darstellung von primären Aminen hat sich das leicht zugängliche Phtalimid $C_6H_4C_2O_2NH$ erwiesen. Vermischt man dasselbe in absolut alkoholischer Lösung mit alkoholischem Kali, so scheidet sich das Phtalimidkalium $NKC_2O_2C_6H_4$ ab, welches leicht mit Halogenalkylen doppelte Umsetzungen eingeht:

$$C_6H_4C_2O_2NK + C_2H_5J = C_6H_4C_2O_2NC_2H_5 + KJ.$$

Die so erhaltenen Alkylphtalimide spalten sich, mit rauchender Salzsäure erhitzt, in Phtalsäure und primäre Amine:

$$C_6H_4C_2O_2NC_2H_5 + 2H_2O = C_6H_4(COOH)_2 + NH_2C_2H_5.$$

4. Eine sehr geeignete Methode zur Darstellung von primären Aminen beruht auf der Umwandlung der Amide der Fettsäuren (A. W. HOFMANN). Die Amide der Fettsäuren werden zunächst durch Brom und Kalilauge in Bromide übergeführt:

$$C_2H_5CONH_2 + Br_2 + KOH = C_2H_5CONHBr + KBr + H_2O.$$

Letztere bilden beim Erwärmen mit Alkalien unter Kohlensäureabspaltung die nächst niederen primären Amine:

$$C_2H_5CONHBr + 3KOH = C_2H_5NH_2 + KBr + K_2CO_3 + H_2O.$$

5. Zur Ueberführung der Aldehyde und Ketone in die ihnen entsprechenden Amine lässt man auf ihre Verbindungen mit Phenylhydrazin nascirenden Wasserstoff einwirken — am besten Natriumamalgam und Eisessig auf die alkoholische Lösung:

$$CH_3CH\,NNHC_6H_5 + 2H_2 = CH_3CH_2NH_2 + C_6H_5NH_2.$$

Ausser diesen allgemeinen Methoden existiren noch verschiedene andere Bildungsweisen der Amine; so entstehen sie durch Zersetzung complicirterer stickstoffhaltiger Verbindungen, wie z. B. der Amidosäuren u. s. f.

Aus den Ammoniumbasen können durch trockene Destillation ihrer Haloidsalze die tertiären, secundären und primären Amine gewonnen werden:

$$N(CH_3)_4.Cl = N(CH_3)_3 + CH_3Cl$$
$$N(CH_3)_3.HCl = NH(CH_3)_2 + CH_3Cl$$
$$NH(CH_3)_2.HCl = NH_2CH_3 + CH_3Cl.$$

Es dienen diese Reactionen zur technischen Darstellung von Methylchlorid aus Trimethylamin.

Die Amine verhalten sich dem Ammoniak ganz ähnlich. Die niedrigen sind in Wasser sehr leicht lösliche Gase von ammoniakalischem Geruch, die sich vom Ammoniak durch ihre Brennbarkeit unterscheiden. Die höheren sind Flüssigkeiten und in Wasser leicht löslich. Die Basicität der Amine ist stärker als die des Ammoniaks und wächst mit der Zahl der eintretenden

Alkyle; die tertiären Amine sind stärker als die secundären, die letzteren stärker als die primären. Mit den Säuren verbinden sie sich direct zu Salzen, die in Alkohol löslich sind. Mit einigen Metallchloriden bilden sie den Ammoniumdoppelsalzen ganz ähnliche Verbindungen:

$$(NH_2CH_3 . HCl)_2TtCl_4 \; ; \; NH_2CH_3 . HCl . AuCl_3.$$

Auch in den Alaunen kann das Ammoniak durch Amine vertreten werden.

Das chemische Verhalten ist für alle drei Classen Amine in den meisten Reactionen ein verschiedenes. Die tertiären Amine erweisen sich gegenüber vielen Reagentien indifferent, durch welche die primären und secundären Amine, da sie noch an ihrem Stickstoffatom vertretbare Wasserstoffatome enthalten, leicht verändert werden. Während z. B. Essigsäureanhydrid $(CH_3CO)_2O$ auf tertiäre Amine nicht einwirkt, tritt beim Vermischen desselben Reagens mit primären und secundären Aminen lebhafte Erwärmung ein, indem die Acetylgruppe (CH_3CO) an Stelle von Wasserstoffatomen eingeführt wird.

Schwefelkohlenstoff wirkt auf primäre und secundäre Amine im Sinne der Gleichungen:

$$CS_2 + 2NH_2C_2H_5 = CS\begin{cases} NHC_2H_5 \\ SH.NH_2C_2H_5 \end{cases}, \quad CS_2 + 2NH(C_2H_5)_2 = CS\begin{cases} N(C_2H_5)_2 \\ SHNH(C_2H_5)_2 \end{cases}$$

unter Bildung von Aminsalzen der Alkylsulfocarbaminsäuren. Von diesen zeigen die aus primären Aminen hervorgegangenen ein charakteristisches Verhalten bei der Einwirkung von entschwefelnden Agentien; sie liefern unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff ein Senföl, z. B:

$$CS\begin{cases} NHC_2H_5 \\ SHNH_2(C_2H_5) \end{cases} = CSNC_2H_5 + SH_2 + NH_2C_2H_5.$$

Diese Senföle sind durch einen charakteristischen, noch in äusserst geringen Mengen wahrnehmbaren Geruch ausgezeichnet. Als entschwefelndes Agens wendet man bei dieser „Senfölreaction" A. W. Hofmann's Quecksilberchlorid in alkoholischer Lösung an.

Ebenfalls ausschliesslich den primären Aminen eigen ist die „Insonitrilreaction" A. W. Hofmann's. Erwärmt man ein primäres Amin in alkoholischer Lösung mit Aetzkali und einigen Tropfen Chloroform, so bildet sich Isonitril:

$$C_2H_5NH_2 + CHCl_3 + 5KOH = C_2H_5NC + 3KCl + 3H_2O;$$

auch von diesen Isonitrilen geben sich noch geringe Mengen durch ihren furchtbaren Geruch zu erkennen.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Amine gegen salpetrige Säure. Die primären Amine werden durch salpetrige Säure in die entsprechenden Alkohole übergeführt:

$$C_2H_5NH_2 + NOOH = C_2H_5OH + N_2 + H_2O.$$

Die secundären Amine liefern mit salpetriger Säure Nitrosoamine:

$$(CH_3)_2NH + NOOH = (CH_3)_2N{-}NO + H_2O,$$

während die tertiären Amine unverändert bleiben.

Methylamin, NH_2CH_3. Das Methylamin findet sich in freiem Zustande im Steinkohlentheeröl, im Thieröl, im rohen Holzgeist und im Destillat der Schlempe; als Salz kommt es vor in der Häringslake und in dem Kraute von Mercurialis annua und perennis. Es entsteht ferner bei der trockenen Destillation verschiedener Alkaloïde mit festem Kali, wie z. B. Coffeïn, Theobromin, Codeïn, Morphin, Narkotin, sowie bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Blausäure und Chlorpikrin.

Zur Darstellung des Methylamins versetzt man in der Kälte eine Mischung gleicher Molecüle Acetamid und Brom mit Kalilauge von 10 Proc. bis zur Gelbfärbung und lässt alsdann diese Mischung in eine auf 60—70° C. erwärmte concentrirte Lösung von 3 Molecülen Kalihydrat fliessen. Nach kurzem Digeriren ist dann das Methylamin durch stärkeres Erhitzen abzutreiben.

Das Methylamin ist ein farbloses, brennbares Gas von stark ammoniakalischem, schwach häringsartigem Geruch. Etwas unter 0° wird es flüssig. Es ist das in Wasser löslichste aller bisher bekannten Gase: 1 Volum Wasser von 12° absorbirt 1150 Vol. Methylamingas. Die wässerige Lösung zeigt in ihrem Verhalten grosse Aehnlichkeit mit der des Ammoniaks, löst jedoch nicht frisch gefälltes Kobalt- und Nickeloxydul.

Dimethylamin, $NH(CH_3)_2$, kommt in der Häringslake vor und bildet sich bei der Fäulnis von Fischen. Kleinere Mengen gewinnt man vortheilhaft aus dem Nitrosodimethylanilin, welches sich beim Kochen mit Alkalien in Dimethylamin und Nitrosophenol spaltet:

$$NOC_6H_4N(CH_3)_2 + H_2O = NH(CH_3)_2 + NOC_6H_4(OH).$$

Auch das im Handel vorkommende Trimethylamin, welches grosse Mengen von Dimethylamin enthält, kann zweckmässig zur Gewinnung desselben dienen. Das Dimethylamin siedet zwischen + 8 und 9° C.

Trimethylamin, $N(CH_3)_3$, welches früher mit dem ihm metameren Propylamin $NH_2(C_3H_7)$ verwechselt und daher auch als Propylamin bezeichnet wurde, kommt in der Natur sehr verbreitet vor. Im freien Zustande findet es sich in der Häringslake, in dem Kraut von Chenopodium vulvaria, in den Blüten von Crataegus oxyacantha, im Steinkohlentheeröl und im Thieröl. In gebundenem Zustande kommt es vor in den Kamillenblüthen, in den Arnicablüthen, im Kraute vieler Chenopodiumarten, in den Runkelrübenblättern, im Hopfen, im Mutterkorn, im Fliegenschwamm, in der Rübenmelasse, im Leberthran, im Harn etc.

Das Trimethylamin wird gebildet bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Narkotin und Codeïn, beim Erhitzen von Cholin. Beträchtliche Mengen entstehen bei der trockenen Destillation der Schlempe. Das durch diesen Process gewonnene und in den Handel gebrachte Trimethylamin besteht indessen zum grössten Theil (etwa 50%) aus Dimethylamin, enthält ferner Mono-, Methyl- Aethyl- Propyl- und Butylamin und nur etwa 5% Trimethylamin. Im Laboratorium gewinnt man dasselbe am besten durch Destillation von Tetramethylammoniumhydroxyd:

$$(CH_3)_4N(OH) = (CH_3)OH + N(CH_3)_3.$$

Das officinelle Präparat bereitet man wie folgt: Man versetzt Häringslake mit Kalkmilch bis zur stark alkalischen Reaction und unterwirft das Gemisch in einer Retorte, die mit einer guten Kühlvorrichtung verbunden ist, so lange der Destillation als noch eine häringsartig riechende alkalisch reagirende Flüssigkeit übergeht. Das so gewonnene Destillat wird mit Salzsäure neutralisirt, zur Trockne verdampft und alsdann der Rückstand mit starkem Alkohol extrahirt. Hierbei wird das salzsaure Trimethylamin gelöst, während der Salmiak ungelöst zurückbleibt. Diese alkoholische Lösung wird wieder zur Trockne verdampft, der Rückstand wieder mit starkem Alkohol extrahirt und dann nochmals verdampft. Endlich destillirt man das salzsaure Trimethylamin mit einem Theil Aetznatron und 4 Theilen Wasser. Das Destillat fängt man unter guter Kühlung in einem Theil destillirten Wassers auf und verdünnt endlich bis zum spec. Gewicht 0·975 bei 15° C., entsprechend einem Gehalt von 10% Trimethylamin.

Das reine Trimethylamin ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses, stark alkalisch reagirendes, ammoniakalischhäringsartig riechendes, in Wasser leicht lösliches Gas, welches bei niedriger Temperatur sich zu einer bei 9·5° C. siedenden Flüssigkeit verdichtet. Das Trimethylaminplatinchlorid: $(N(CH_3)_3HCl)_2PtCl_4$, bildet orangerothe Octaëder, das Trimethylamingoldchlorid $N(CH_3)_3HCl . AuCl_3$ gelbe schwer lösliche Nadeln.

Die wässerige, zehnprocentige Lösung des Trimethylamins findet zeitweilig beschränkte arzneiliche Anwendung.

Aethylamin, $C_2H_5NH_2$, ist eine bewegliche Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 0·696 bei 8°, die bei 18° siedet. Mit Wasser mischt es sich in allen Verhältnissen.

Diäthylamin, $(C_2H_5)_2NH$, ist eine in Wasser lösliche Flüssigkeit, die bei 57° siedet. Für seine Darstellung im Laboratorium geht man am besten

vom Diäthylanilin aus, indem man es entweder zu Nitrosodiäthylanilin nitrosirt oder zu Dinitrodiäthylanilin nitrirt; beide Producte spalten beim Kochen mit Alkalien Diäthylamin unter Bildung von Nitroso-, resp. Dinitrophenol ab. — Das Diäthylamin ist unter allen Aminen der Methyl- und Aethylreihe das einzige, welches zur Erstarrung gebracht werden konnte, es schmilzt zwischen — 50 und — 40°.

Triäthylamin, $(C_2H_5)_3N$, siedet bei 89° und ist in Wasser wenig löslich. Es entsteht beim Erhitzen von Isocyansäureäthylester mit Natriumalkoholat: $CONC_2H_5 + 2\,C_2H_5ONa = Na_2CO_3 + N(C_2H_5)_3$.

Ammoniumbasen.

Die tertiären Amine vereinigen sich mit den Alkyljodiden zu Ammoniumjodiden, welche durch Aetzalkalien selbst beim Kochen kaum verändert werden. Bei der Einwirkung von feuchtem Silberoxyd aber entstehen aus ihnen die Ammoniumhydroxyde:

$$N(C_2H_5)_4J + AgOH = N(C_2H_5)_4OH + AgJ.$$

Diese Ammoniumhydroxyde sind dem Kalium- oder Natriumhydroxyd ganz ähnlich. Sie besitzen stark alkalische Reaction, verseifen Fette und sind an der Luft zerfliesslich. Durch Verdunsten der wässerigen Lösungen im Vacuum können sie krystallisirt erhalten werden. Mit den Säuren bilden sie Ammoniumsalze, die meist gut krystallisiren.

Tetramethylammoniumhydroxyd, $N(CH_3)_4OH$, wird aus dem entsprechenden Jodid durch feuchtes Silberoxyd erhalten. Das Tetramethylammoniumjodid $N(CH_3)_4J$ entsteht direct bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Trimethylamin und krystallisirt in farblosen Prismen.

Die freie Base bildet höchst zerfliessliche Krystalle.

Tetraäthylammoniumhydroxyd, $(C_2H_5)_4N(OH)$, entsteht aus dem entsprechenden Jodid mittelst feuchten Silberoxyds. Es krystallisirt in feinen leicht zerfliesslichen Nadeln. An der Luft zieht es begierig Kohlensäure an.

Cholin, $C_5H_{15}NO_2$. Das Cholin ist zuerst in der Galle aufgefunden worden; später wurde es als das Zersetzungsproduct des im Gehirn, im Nervenmark, im Eidotter und in verschiedenen Pflanzen vorkommenden Lecithins bekannt. Es findet sich ferner, als Amanithin bezeichnet, im Fliegenschwamm, Agaricus muscarius, und tritt als Spaltungsproduct des im weissen Senfe enthaltenen Alkaloïds Sinapin auf.

In der neuesten Zeit ist das Cholin in einer Reihe von thierischen und besonders pflanzlichen Materialien aufgefunden worden. Wahrscheinlich ist das Cholin aber darin nicht als solches enthalten, sondern wird erst durch Zersetzung der weit verbreiteten Lecithine gebildet. Cholin wurde z. B. dargestellt aus menschlichen Placenten, aus ein bis zwei Tage alten Leichen, aus Häringslake, aus Baumwollen-, Buchen-, Bockshornsamen, aus Rüben, Hopfen, Belladonna, Hyoscyamus u. s. f.

Das Cholin ist seiner Constitution nach aufzufassen als Ammoniumhydroxyd NH_4OH, in dem ein Atom Wasserstoff durch Oxäthyl C_2H_4OH und drei Wasserstoffatomen durch Methyl CH_3 ersetzt sind:

$$N\begin{cases}H\\H\\H\\H\\OH\end{cases} \qquad N\begin{cases}C_2H_4OH\\CH_3\\CH_3\\CH_3\\OH\end{cases}$$

Ammoniumhydroxyd. Cholin.

Zur Darstellung des Cholins verwendet man am besten die Eidotter. Dieselben werden in zerkleinertem Zustande zunächst wiederholt mit Aether und alsdann mit heissem Alkohol extrahirt, die so gewonnenen Auszüge vermischt und der Aetherweingeist abdestillirt. Der hierbei verbleibende Rückstand ist alsdann zur Zerlegung des darin enthal-

tenen Lecithins eine Stunde mit überschüssigem Barytwasser zu kochen, der Barytüberschuss durch Kohlensäure zu entfernen und die filtrirte Lösung schliesslich bei einer 80° nicht übersteigenden Temperatur zur Syrupsconsistenz einzudampfen. Der Rückstand wird nun mit absolutem Alkohol ausgezogen, der alkoholische Extract mit Salzsäure angesäuert und mit Platinchlorid gefällt. Das gelbe Cholinplatinchlorid wird abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen, und dann mit der wässerigen Lösung einer äquivalenten Menge Chlorkalium eingedampft und das so erzeugte salzsaure Cholin mit absolutem Alkohol extrahirt. Beim Verdunsten dieser Lösung bleibt letzteres als weisse krystallinische Masse zurück, deren wässerige Lösung durch Behandeln mit feuchtem Silberoxyd leicht in eine solche der freien Base übergeführt werden kann. Durch Verdunsten dieser Lösung kann das Cholin in reinem Zustand erhalten werden.

Das Cholin bildet eine farblose, syrupdicke, stark alkalisch reagirende, nicht giftige, hygroskopische Masse, welche aus der Luft begierig Kohlensäure anzieht. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich. Kocht man die wässerige Lösung, so zerfällt sie in Trimethylamin und Aethylglycol. Concentrirte Salpetersäure führt das wasserfreie chlorwasserstoffsaure Cholin in das giftige Muscarin $C_5H_{13}NO_2 + H_2O$, das Alkaloïd des Fliegenschwammes, über, während bei gemässigter Oxydation das nicht giftige Betaïn $C_5H_{11}NO_2 + H_2O$ gebildet wird.

Das salzsaure Cholin $N(CH_3)_3(C_2H_4OH)Cl$, bildet zerfliessliche, in Alkohol lösliche, feine Nadeln.

Eine wässerige, 25%-ige Cholinlösung ist als Mittel gegen Diphtheritis empfohlen und angewendet worden. Die Anwendung einer derartigen Lösung ist jedoch nicht unbedenklich, da das Cholin allmälig unter Wasserabspaltung in das stark giftige Neurin übergeht.

Neurin, $N \begin{cases} C_2H_3 \\ (CH_3)_3 \\ OH \end{cases}$, Trimethylvinylammoniumhydroxyd, entsteht bei fünf-sechstägiger Fäulnis von Fleisch (Wurstgift) sowie durch Abspaltung von Wasser aus Cholin, bei längerer Aufbewahrung desselben in wässeriger Lösung

$$N \begin{cases} CH_2—CH_2OH \\ CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ OH \end{cases} = H_2O + N \begin{cases} CH = CH_2 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ OH \end{cases}$$

Zur Darstellung des Neurins erhitzt man Aethylenbromid mit alkoholischer Trimethylaminlösung einige Stunden lang in einem verschlossenen Gefäss auf 50—60° und zerlegt dann das hierbei gebildete, durch Umkrystallisation aus Alkohol leicht zu reinigende Trimethylaminäthylenbromid $N(CH_3)_3C_2H_4Br_2$ in wässeriger Lösung mit feuchtem Silberoxyd:

$$N(CH_3)_3C_2H_4Br_2 + Ag_2O = N(CH_3)_3C_2H_3OH + 2\,AgBr.$$

Das Neurin ist eine stark alkalisch reagirende, hygroskopische, stark giftige Masse. Beim Kochen der concentrirten Lösung wird es unter Entwickelung von Trimethylamin zerlegt.

Diamine.

Die Diamine leiten sich von zwei Molecülen Ammoniak ab. Je nachdem hierin zwei, vier oder sechs Wasserstoffatome durch zweiwerthige Alkoholradicale (Alkylene) ersetzt sind, bezeichnet man dieselben, entsprechend den Monaminen, als primäre, secundäre, tertiäre Diamine.

Die als zweisäurige Basen fungirenden Diamine entstehen 1. bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf die Alkylendibromide.

2. Durch Reduction der Nitrile zweibasischer Säuren mit Natrium in alkoholischer Lösung:

$$\begin{matrix} CH_2—CN \\ | \\ CH_2—CN \end{matrix} + 8\,H = \begin{matrix} CH_2—CH_2—NH_2 \\ | \\ CH_2—CH_2—NH_2. \end{matrix}$$

3. Durch Reduction der Oxime, beziehungsweise Hydrazone von Diketonen oder Dialdehyden:

$$\begin{array}{l} CH_2 \,.\, CH : NOH \\ \vert \\ CH_2 \,.\, CH : NOH \end{array} + 8\,H = \begin{array}{l} CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, NH_2 \\ \vert \\ CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, NH_2 \end{array} + 2\,H_2O.$$

Bei der Reduction der Nitrile und Hydrazone erhält man neben den primären Diaminen durch Ammoniakspaltung die entsprechenden „Imine", z. B. aus Trimethylencyanid das Piperidin:

$$CH_2 \begin{array}{l} \diagup CH_2-CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2-CH_2 \diagup \end{array} NH.$$

Von physiologischem Interesse ist das Auftreten einiger primärer Diamine bei der Fäulnis von Fleisch und in den Dejectionen gewisser Kranken.

Die primären Diamine sind farblose, flüssige oder leicht schmelzbare Verbindungen von starkem, theils an Ammoniak, theils an Piperidin erinnernden Geruch, rauchen an feuchter Luft schwach, ziehen rasch Kohlensäure an und lösen sich leicht in Wasser. Sie sind starke, zweisäurige Basen.

Von ihrem chemischen Verhalten ist als wichtig hervorzuheben die Zersetzung, weche ihre Chlorhydrate beim Erhitzen erleiden. Unter Abspaltung von Salmiak bilden sich die „Imine", z. B.

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2 \,.\, NH_2 \,.\, HCl \\ \vert \\ CH_2-CH_2 \,.\, NH_2 \,.\, HCl \end{array} = NH_4Cl + \begin{array}{l} CH_2-CH_2 \diagdown \\ \vert \\ CH_2-CH_2 \diagup \end{array} NH_4 \,.\, HCl.$$

Für die Abscheidung und den Nachweis der Diamine — namentlich bei physiologisch-chemischen Untersuchungen — ist das folgende Verhalten wichtig: schüttelt man die wässerige Lösung mit Natronlauge und Benzoylchlorid C_6H_5COCl, so werden die Diamine selbst aus äussert verdünnten Lösungen in Form ihrer in Wasser unlöslichen, aus Weingeist gut krystallisirenden Dibenzoylverbindungen, wie $C_2H_4\,(NHCOC_6H_5)_2$, niedergeschlagen.

Aethylendiamin, $C_2H_4<^{NH_2}_{NH_2}$, ist eine farblose, bei 123° siedende Flüssigkeit, die stark alkalisch reagirt und ammoniakähnlich riecht. Es entsteht durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Dicyan:

$$\begin{array}{l} CN \\ \vert \\ CN \end{array} + 4\ H_2 = \begin{array}{l} CH_2NH_2 \\ \vert \\ CH_2NH_2 \end{array}$$

Diäthylendiamin, $(C_2H_4)_2N_2H_2 = \begin{array}{l} CH_2NHCH_2 \\ \vert \qquad\quad \vert \\ CH_2NHCH_2 \end{array}$, ist eine bei 172° siedende Flüssigkeit.

Triäthylendiamin, $(C_2H_4)_3N_2$, siedet bei 210°.

Wird das salzsaure Aethylendiamin der trockenen Destillation unterworfen, so wird salzsaures Aethylenimid $\begin{array}{l} CH_2 \diagdown \\ \vert \\ CH_2 \diagup \end{array} NH \,.\, HCl$ und Chlorammonium gebildet. Das Aethylenimid ist vielleicht identisch mit dem Spermin, C_2H_5N, einer Base, welche, an Phosphorsäure gebunden, im menschlichen Sperma, im Kalbsherz und in der Kalbsleber enthalten ist. Es ist eine stark alkalisch reagirende, in Wasser leicht, in absolutem Alkohol fast unlösliche, feste Masse.

Tetramethylendiamin, $C_4H_8(NH_2)_2$, Putrescin, findet sich unter den Producten der Fäulnis von Eiweisskörpern, besonders in Leichen, sowie im Harn bei Cystinurie. Künstlich wird es durch Reduction von Aethylencyanid, $C_2H_4(CN)_2$, durch Natrium in absolut alkoholischer Lösung erhalten. Piperidinartig riechende, bei 158° siedende Flüssigkeit, die in der Kälte erstarrt und dann erst wieder bei 23—24° schmilzt. Nicht giftig.

Pentamethylendiamin, $C_5H_{10}(NH_2)_2$, Cadaverin, findet sich unter den Fäulnis-Producten des Eiweisses, sowie im Harn bei Cystinurie. Künstlich

wird es durch Reduction des Trimethylencyanids mittelst Natriums in alkoholischer Lösung erhalten. Piperidinartig riechende, bei 178—179° siedende Flüssigkeit, die in der Kälte erstarrt. Durch trockene Destillation von salzsaurem Pentamethylendiamin entsteht Chlorammonium und salzsaures Piperidin: $C_5H_{10}NH \cdot HCl$. Das Pentamethylendiamin ist nicht giftig.

Neuridin, $C_5H_{14}N_2$, isomer mit Pentamethylendiamin, findet sich im frischen Gehirn des Menschen, sowie in den Fäulnisproducten des Fisches, des Fleisches, des Käses und des Leimes. Widrig riechende, gelatinöse Masse, welche leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und Aether ist. Nicht giftig.

Eine weitere, dem Neuridin und Pentamethylendiamin isomere Base ist das Saprin, $C_5H_{14}N_2$, welches sich als ungiftiger Körper unter den Fäulnisproducten von Leichen findet.

Neuerdings ist noch ein Derivat des Aethylendiamins in die Medizin eingeführt worden, das Lysidin. Es wird bei Gicht als Harnsäure lösendes Mittel gebraucht.

Lysidin, $C_4H_8N_2 = \begin{matrix} \overset{H}{CH_2N}\diagdown \\ | \qquad\qquad CCH_3 \\ CH_2N\diagup\!\!\diagup \end{matrix}$, wurde bereits von A. W. v. Hofmann dargestellt und als Aethylenäthenyldiamin bezeichnet. Ladenburg hat es neuerdings gewonnen durch trockene Destillation von Natriumacetat mit Aethylendiaminchlorhydrat.

Die freie Base stellt röthlichweisse, sehr hygroskopische Krystalle dar, die bei 105° schmelzen, Siedepunkt der Base 198°. Sie ist in Wasser leicht löslich.

Amidine.

Als Amidine bezeichnet man Verbindungen, welche man sich aus den Säureamiden durch Austausch des Sauerstoffatoms gegen die Imidgruppe = NH entstehend denken kann:

$$\underset{\text{Säureamid.}}{CH_3CONH_2} \qquad \underset{\text{Amidin.}}{CH_3C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup NH \\ \diagdown NH_3\end{matrix}}$$

Die Amidine der Fettreihe sind auf zwei Wegen zu erhalten, durch Erhitzen der Säureamide im Salzsäurestrom

$$2\,CH_3CONH_2 = CH_3C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup NH \\ \diagdown NH_3\end{matrix} + CH_3COOH$$

und durch Einwirkung von Ammoniak auf die salzsauren Amidoäther:

$$H.C\begin{matrix}\diagup OC_2H_5 \\ \diagdown\!\!\diagdown NH\end{matrix} HCl + NH_3 = HC\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown NH\end{matrix}.HCl + C_2H_5OH.$$

Namentlich die letztere Reaction eignet sich zu ihrer Gewinnung; wendet man statt Ammoniak primäre oder secundäre Amine an, so kann man zu alkylirten Amidinen gelangen:

$$H.C\begin{matrix}\diagup OC_2H_5 \\ \diagdown\!\!\diagdown NH\end{matrix}.HCl + 2\,NH_2CH_3 = HC\begin{matrix}\diagup NHCH_3 \\ \diagdown\!\!\diagdown NCH_3\end{matrix} HCl + C_2H_5OH + NH_3$$

$$H.C\begin{matrix}\diagup OC_2H_5 \\ \diagdown\!\!\diagdown NH\end{matrix}.HCl + NH(CH_3)_2 = HC\begin{matrix}\diagup N(CH_3)_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown NH\end{matrix} + C_2H_5OH.$$

Die Amidine sind kräftige, einsäurige Basen, welche beständige Salze bilden. Die Chlorhydrate sind meist gut krystallisirt und in Wasser und Alkohol leicht löslich; die freien Amidine besitzen alkalische Reaction, sind sehr unbeständig und zerfallen leicht in Ammoniak und die entsprechende Säure:

$$CH_3C\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown NH\end{matrix} + 2\,H_2O = CH_3COOH + 2\,NH_3.$$

Formamidin, $CN_2H_4 = HC\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup NH \\ \diagdown NH_2\end{matrix}$, ist nur in seinen Salzen bekannt. Sein salzsaures Salz entsteht aus $CNH \cdot HCl$ beim Erwärmen mit Alkohol: $2\,CNH \cdot HCl + 2\,C_2H_5OH = HC\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup NH \\ \diagdown NH_2\end{matrix} \cdot HCl + HCOOC_2H_5 + C_2H_5Cl$. Es bildet sehr hygroskopische Krystalle, die bei 81° schmelzen.

Acetamidin, $C_2H_6N_2 = CH_3C\langle{}^{NH}_{NH_2}$, entsteht beim Erhitzen von Acetamid im Salzsäurestrom. Sein salzsaures Salz krystallisirt in grossen, glänzenden Prismen und schmilzt bei 165°. Das durch Alkalien abgeschiedene Acetamidin reagirt stark alkalisch und zerfällt leicht in Ammoniak und Essigsäure.

Nitrosamine.

Unter Nitrosaminen versteht man Nitrosokörper, welche die Nitrosogruppe an Stickstoff gebunden enthalten. Alle basischen, secundären Amine (Imide) sind befähigt durch Ersetzung des Wasserstoffs der Imidgruppe solche Nitrosoamine zu bilden. Man gewinnt sie entweder aus den freien Imiden durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Lösungen in Wasser, Aether oder Eisessig, oder aus den Salzen mittelst Kaliumnitrit. Sie bilden meist ölige, gelbe Flüssigkeiten, die in Wasser unlöslich sind, unzersetzt destilliren und auch mit Wasserdampf flüchtig sind. Durch Alkalien und Säuren werden sie meist nicht verändert; mit Phenol und Schwefelsäure geben sie die Nitrosoreaction (Liebermann'sche Reaction). Durch Kochen mit Salzsäure werden sie in salpetrige Säure und Dialkylamin gespalten.

Dimethylnitrosamin $(CH_3)_2N \cdot NO$, bildet ein gelbes, stechend riechendes Oel, das bei 148° siedet und schwach basische Eigenschaften besitzt. Es wird aus seiner wässerigen Lösung durch Kaliumcarbonat abgeschieden; das Chlorhydrat scheidet sich beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung in weissen Krystallen ab und wird durch Wasser und Alkohol wieder zersetzt.

Diäthylnitrosamin (Nitrosodiäthylin) $(C_2H_5)_2N \cdot NO$, aus salzsaurem Diäthylamin und Kaliumnitrat durch Destillation in wässeriger Lösung erhalten, ist ein bei 147° siedendes Oel. Durch conc. Salzsäure wird aus ihm Diäthylamin regenerirt. AD. KREUTZ.

Ammoniak, NH_3, eine der drei Verbindungen des Wasserstoffs mit dem Stickstoff, findet sich gebunden an Säuren in geringer Menge in der Luft, dem Regenwasser und im Erdboden und folglich in vielen Quellwässern. Ammoniumnitrat entsteht bei der Einwirkung des elektrischen Funkens auf feuchte Luft, Ammoniumnitrit beim Verdunsten des Wassers, sowie bei jeder Verbrennung an der Luft, Ammoniumcarbonat bei der Fäulnis organischer Substanzen und ist daher stets in der Ackerde enthalten. („Ammonium“ siehe unten.)

Darstellung: Stickstoff und Wasserstoff wirken nicht im freien Zustande aufeinander ein, hingegen verbinden sie sich in statu nascendi, z. B. wenn man Zink in 5—6procentiger Salpetersäure löst; es findet dann keine Wasserstoffentwicklung statt, sondern die freigemachten Wasserstoffatome wirken auf die überschüssige Salpetersäure und reduciren sie zu Stickstoff, welcher sich sofort mit dem Wasserstoff zu Ammoniak verbindet:

$$2Zn + 4HNO_3 = 2Zn(NO_3)_2 + 4H.$$
$$2HNO_3 + 10H = 6H_2O + 2N.$$
$$2N + 6H = 2NH_3.$$

Das gebildete Ammoniak wird von der noch unzersetzten Salpetersäure in Ammoniumnitrat übergeführt. Noch leichter findet diese Reduction bei Gegenwart von starken Basen statt.

Unter ähnlichen Umständen bildet sich Ammoniak bei der Fäulnis organischer stickstoffhaltiger Substanzen oder beim Erhitzen derselben unter Luftabschluss (trockene Destillation), da auch dann nascirender Stickstoff und Wasserstoff zusammentreffen.

Man bereitet Ammoniak ausschliesslich durch Erhitzen seiner Salze mit einer starken Base, wie Natrium- oder Calciumhydroxyd, z. B.:

$$\underset{\text{Ammonium-chlorid.}}{2\,NH_4Cl} + \underset{\text{Calcium-hydroxyd.}}{Ca(OH)_2} = \underset{\text{Calcium-chlorid.}}{CaCl_2} + 2\,H_2O + 2\,NH_3.$$

Gegenwärtig wird alles Ammoniak bei der trockenen Destillation der Steinkohlen (Leuchtgasfabrication) als Nebenproduct gewonnen.

Steinkohle enthält gegen 1·5 Proc. Stickstoff, welcher beim Erhitzen grösstentheils mit dem ebenfalls vorhandenen Wasserstoff Ammoniak bildet. Beim Leiten des Leuchtgases durch Wasser wird das Ammoniak absorbirt, die Lösung (Gaswasser) wird mit Salzsäure neutralisirt und zur Trockne verdampft, das zurückbleibende Ammoniumchlorid wird durch Sublimation gereinigt und durch Erhitzen mit Calciumhydroxyd (siehe oben) zerlegt.

Bis zum vorigen Jahrhundert wurde das wichtigste Ammoniumsalz, das Ammoniumchlorid, durch trockene Destillation von Kameelmist in Aegypten bei der Oase des Jupiter Ammon gewonnen, woher es noch den Namen Salmiak, Sal Ammoniacum, führt.

Eigenschaften: Farbloses Gas, dessen eigenthümlich stechender Geruch die kleinsten Mengen erkennen lässt. Es ist 0·59mal leichter als die Luft und muss über Quecksilber aufgefangen werden, da 1 Vol. Wasser bei 0° 1050 Vol. des Gases löst. Bei —40° oder bei einem Drucke von 7 Atmosphären verdichtet es sich zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei —80° zu einer eisähnlichen Masse erstarrt. Flüssiges Ammoniak absorbirt beim Verdunsten sehr viel Wärme und dient daher zur künstlichen Darstellung von Eis im Apparate von Carré.

Ammoniak unterhält die Verbrennung nicht und ist an der Luft nicht brennbar, hingegen verbrennt es in reinem Sauerstoff mit gelblicher Flamme zu Wasser und Stickstoff und daher umgekehrt auch Sauerstoff in Ammoniak.

$$2\,NH_3 + 3\,O = 3\,H_2O + 2\,N.$$

Glühhitze oder andauernde kräftige elektrische Funken zerlegen 2 Vol. Ammoniakgas in 1 Vol. Stickstoff und 3 Vol. Wasserstoff, woraus sich die Molecularformel NH_3 ergibt.

Ammoniak besitzt sowohl gasförmig wie auch in Lösung stark basische Eigenschaften und verbindet sich mit Säuren durch directe Addition zu Salzen, welche die grösste Aehnlichkeit mit den Alkalisalzen haben, weshalb es früher flüchtiges Alkali hiess:

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl \quad \text{(Ammoniumchlorid).}$$
$$2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4 \quad \text{(Ammoniumsulfat).}$$
$$NH_3 + H_2S = \left.\begin{matrix}NH_4\\H\end{matrix}\right\}S \quad \text{(Ammoniumhydrosulfid).}$$

In den Ammoniakverbindungen verhält sich also die Gruppe NH_4 wie ein einwerthiges Metall, indem sie den Wasserstoff der Säuren unter Salzbildung ersetzt; man nennt daher die Gruppe NH_4 Ammonium, und die Verbindungen des Ammoniaks Ammoniumsalze.

Aetzammoniak, Salmiakgeist. Unter dieser Bezeichnung ist die wässerige Lösung des Ammoniaks bekannt, welche bei 14° gesättigt 30 Proc. Ammoniak enthält. Der Salmiakgeist der Apotheken, *Ammonia, Ammonia pura liquida, Spiritus Salis Ammoniaci causticum, Ammoniacum liquidum s. solutum, Liquor Ammonii caustici*, hat das spec. Gew. 0·06 = 10 Proc. Ammoniak und wird gewöhnlich durch Verdünnen des känflichen concentrirten erhalten. Diese Lösung hat den Geruch des Ammoniaks, färbt Lackmus blau und verhält sich wie eine starke Base. Man kann die Lösung als eine wässerige Lösung von NH_4—OH entsprechend K—OH betrachten. Diese Verbindung ist zwar frei nicht bekannt, aber organische Derivate derselben, die sogenannte Ammoniumbasen, welche sich wie wässerige Lösungen von Kalium- oder Natriumhydroxyd verhalten. Früher wurde auch eine alkoholische Lösung des

Ammoniaks als *Liquor Ammonii caustici spirituosus, Spiritus Dzondii* in der Medicin verwendet.

Ammoniumsalze. Alle krystallisirten Ammoniumsalze sind den entsprechenden des Kaliums isomorph; der Wasserstoff der Säure ist wie dort durch Kalium, hier durch das frei nicht bekannte Radical Ammonium, NH_4 (siehe oben) vertreten. Der metallische Charakter der Gruppe NH_4 wird durch die Existenz des Ammoniumamalgams, $NH_4 . Hg$, bestätigt, welches entsteht, wenn man Natriumamalgam mit Ammoniumchloridlösung übergiesst: $NaHg + NH_4Cl = NaCl + Hg . NH_4$. Es bildet eine voluminöse, metallisch aussehende Masse, welche bald in Quecksilber, Wasserstoff, Ammoniak zerfällt.

Ammoniumsulfid $(NH_4)_2S$, scheidet sich in farblosen Krystallen ab, wenn man 1 Vol. Schwefelwasserstoffgas mit 2 Vol. Ammoniakgas bei —20° zusammenbringt.

Ammoniumhydrosulfid, Ammoniumsulfhydrat, $(NH_4)HS$, verdichtet sich in farblosen Kryställchen, wenn man gleiche Volumen Ammoniak- und Schwefelwasserstoffgas mischt und auf 0° abkühlt. In wässeriger Lösung erhält man es durch Sättigen von Ammoniaklösung mit Schwefelwasserstoff. Die farblose Lösung färbt sich an der Luft gelb, indem durch Oxydation Ammoniumpolysulfide und Wasser entstehen (Schwefelammonium, *Liquor Ammonii sulfurati* der chemischen Laboratorien).

Ammoniumchlorid, Chlorammonium, Salmiak, NH_4Cl, *Ammonium chloratum*, *Sal Ammoniacum depuratum*, wird erhalten durch Sättigen des Ammoniakwassers der Gasfabriken mit Salzsäure, Eindampfen der Lösung zur Trockne und Sublimation des Rückstandes, oder durch Sublimation von Natriumchlorid mit Ammoniumsulfat:

$$2\,NaCl + (NH_4)_2SO_4 = 2\,NH_4Cl + Na_2SO_4.$$

Der sublimirte Salmiak bildet harte, faserige Massen, aus wässeriger Lösung scheidet er sich als krystallinisches Pulver ab. Er ist farb- und geruchlos und verflüchtigt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

Ammonium chloratum ferratum s. muriaticum martiatum, Eisensalmiak, ist ein Gemenge von 7·5% Ferrichlorid und 92·5% Ammoniumchlorid.

Ammoniumjodid, NH_4J, *Ammonium jodatum*, aus Kaliumjodid und Ammoniumsulfat erhalten, entspricht in seinen chemischen Eigenschaften dem Ammoniumbromid. Dasselbe ist auch in der *Tinctura Jodi decolorata* enthalten, welche aus Jod, Salmiakgeist, Weingeist und Natriumthiosulfat dargestellt wird.

Ammoniumbromid, NH_4Br, *Ammonium bromatum*, wird durch Sublimation von Kaliumbromid mit Ammoniumsulfat erhalten und bildet weisse, in Wasser leicht lösliche Würfel.

Ammoniumfluorid, NH_4F, durch Einwirkung von Flusssäure auf Ammoniak entstehend, bildet farblose, leichtlösliche Krystalle, welche medicinische Verwendung finden.

Ammoniumsulfat, $(NH_4)_2SO_4$, findet sich als das Mineral Maskagnin. Wird durch Sättigen des Gaswassers mit Schwefelsäure erhalten und bildet farb- und geruchlose, sauer schmeckende, bei höherer Temperatur sich zersetzende Krystalle. Wird als werthvolles Düngemittel verwendet.

Ammoniumnitrat, $(NH_4)NO_3$, *Ammonium nitricum*. wird durch Sättigen von Ammoniaklösung mit Salpetersäure und Abdampfen in farblosen, leicht in Wasser löslichen Krystallen erhalten. Es zerfällt beim Erhitzen in Wasser und Stickoxydul. Eignet sich zu Kältemischungen. In gleichen Theilen Wasser gelöst, erniedrigt es die Temperatur auf etwa 15°.

Ammoniumnitrit, $(NH_4)NO_2$, erhält man durch Vermischen von Silbernitrit mit Ammoniumchlorid, Abfiltriren des Chlorsilbers und vorsichtiges Verdunsten der Lösung als farblose, krystallinische Masse, welche beim Erhitzen in Wasser und Stickstoff zerfällt.

Ammoniumphosphate. Normales oder tertiäres, $(NH_4)_3PO_4$; secundäres Ammoniumphosphat $(NH_4)_2PO_4$, und primäres Ammoniumphosphat $(NH_4)H_2PO_4$, werden ähnlich

wie die entsprechenden Natriumphosphate erhalten. Beim mässigen Glühen hinterlassen sie einen Rückstand von Metaphosphorsäure, z. B.

$$(NH_4)H_2PO_4 = HPO_3 + H_2O + NH_3.$$

Phosphorsaures Natrium-Ammonium, Natrium-Ammoniumhydrophosphat, $Na(NH_4)HPO_4 + 4H_2O$, Phosphorsalz, findet sich im Guano und im faulenden Harne (früher deshalb *Sal Urinae fixum* genannt); löst man 5 Theile secundäres Natriumphosphat und 2 Theile secundäres Ammoniumphosphat in heissem Wasser und lässt es erkalten, so scheidet es sich in farblosen Prismen aus: $Na_2HPO_4 + (NH_4)_2HPO_4 = 2Na(NH_4)HPO_4$. Es dient zur Löthrohranalyse, da es beim Glühen in Natriummetaphosphat übergeht, welches viele Metallverbindungen mit charakteristischer Farbe löst.

Ammoniumcarbonate. Das Ammoniumcarbonat des Handels, sogen. anderthalbfach kohlensaures Ammonium, *Ammonium carbonicum, Sal volatile s. Ammoniaci*, Flüchtiges Laugensalz, reines Hirschhornsalz der Apotheken, ist eine Verbindung von primärem Ammoniumcarbonat mit carbaminsaurem Ammonium: $CO\begin{cases}ONH_4\\OH\end{cases} + CO\begin{cases}ONH_4\\NH_2\end{cases}.$ Es bildet sich bei der Verwesung vieler organischer, stickstoffhaltiger Körper und wurde früher durch trockene Destillation solcher Stoffe, z. B. von Horn, Hufen, Klauen, Knochen, Lederabfällen etc. gewonnen. Es war dann stark mit brenzlichen Oelen verunreinigt und führte in der Pharmacie den Namen *Sal Cornu Cervi volatile,* Hirschhornsalz, *Ammonium carbonicum pyro-oleosum.* Jetzt wird dieses Präparat aus reinem Ammoniumcarbonat durch Vermischen mit brenzlichem Thieröle (siehe „Pyridin") hergestellt.

Das reine Salz wird durch Sublimation eines Gemenges von Calciumcarbonat (Kreide) mit Ammoniumsulfat oder Ammoniumchlorid erhalten und bildet weisse, dichte, harte, durchscheinende, faserig-krystallinische Massen, stark nach Ammoniak riechend, leicht löslich in Wasser; beim Liegen an der Luft entwickeln sie Ammoniak und Kohlensäure und gehen in das weisse, geruchlose, schwerlösliche primäre Ammoniumcarbonat über. Eine Lösung in drei Theilen Wasser ist der *Liquor Ammonii carbonici.* Ein durch Sättigen einer Lösung von Ammon. carbonic. pyrooleosum mit Bernsteinsäure erhaltenes Präparat wurde früher als *Liquor Ammonii succinici* verwendet.

Normales Ammoniumcarbonat $(NH_4)_2CO_3 + H_2O$, und

Saures oder primäres Ammoniumcarbonat, $(NH_4)HCO_3$, bilden farblose Krystalle, welche schon gegen 60° in Wasser, Kohlendioxyd und Ammoniak zerfallen.

Ammoniumacetat, $NH_4 . C_2H_3O_2$, findet in wässriger 15%-iger Lösung als *Liquor Ammonii acetici, Spiritus Mindereri,* flüssiges essigsaures Ammonniak, medicinische Verwendung. Dieses Präparat wird durch Neutralisiren von Salmiakgeist mit Essigsäure und dem entsprechenden Wasserzusatze erhalten.

Ammonium salicylicum, $C_6H_4 . OH.COO.NH_4$, bildet farblose, leicht in Wasser lösliche Krystalle.

Ammonium sulfoichthyolicum, meist nur Ichthyol genannt, ist das gebräuchlichste Ichthyolpräparat.

Ammonium camphoricum, Camphersalmiak, $C_8H_{14}(COONH_4)_2$, durch Einwirkung von Ammoniak auf Camphersäure erhalten, bildet weisse, hygroskopische, in Wasser leicht lösliche Krystalle.

Ammonium valerianicum, baldriansaures Ammonium, $NH_4 . C_5H_9O_2$, durch Einwirkung von Ammoniak auf Baldriansäure entstehend, bildet farblose, hygroskopische, leicht in Wasser lösliche, nach Baldriansäure riechende Krystalle.

Erkennung der Ammoniumverbindungen.

a) Kalium-, Natrium-, Calciumhydrat setzen aus den Ammoniumsalzen Ammoniak in Freiheit, leicht erkennbar durch seinen charakteristischen Geruch, sowie an der Bräunung von über die Mischung gehaltenem Curcumapapier.

b) Weinsäure und Platinchlorid erzeugen analog zusammengesetzte Niederschläge, wie bei den Kaliumsalzen.

c) Alle Ammoniumsalze sind in der Hitze flüchtig.

d) Selbst Spuren von Ammoniak oder Ammoniumsalzen (z. B. in Brunnenwasser) werden an der braunen Trübung, resp. Fällung erkannt, die Nessler's Reagens in den Auflösungen hervorbringt. C. ARNOLD.

Im Anschluss hieran sind einige Derivate des Ammoniaks kurz zu erwähnen.

Amide, *Säureamide*, sind Ammoniak-Derivate, in welchen der Wasserstoff theilweise oder ganz durch einwerthige Säureradicale ersetzt ist, ähnlich, wie dies bei den Aminen (s. d.) der Fall ist, wo der Wasserstoff des Ammoniaks durch Alkoholradicale vertreten ist.

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\\CH_3-CO\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}H\\CH_3-CO\\CH_3-CO\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}CH_3-CO\\CH_3-CO\\CH_3-CO\end{matrix}\right\}N$$

Ammoniak — Acetamid — Diacetamid — Triacetamid.

Je nachdem ein, zwei oder drei Wasserstoffatome des Ammoniaks durch 3 einwerthige oder die entsprechenden mehrwerthigen Säureradicale vertreten werden, bezeichnet man die A. als primäre, secundäre und tertiäre. Bei den mehrwerthigen Säuren können, entsprechend den 2 oder mehreren Carboxylgruppen, sowohl neutrale, als auch saure Amide gebildet werden z. B.

$$C_2H_4 \begin{cases} CO(NH)_2 \\ COOH \end{cases} \qquad C_2H_4 \begin{cases} CO(NH)_2 \\ CO(NH)_2 \end{cases}$$

Succinaminsäure — Succinamid.

Ersteres ist ein saures, letzteres ein neutrales (gewöhnliches) Amid. Die sauren Amide nennt man auch Aminsäuren (s. unten). Unterwirft man die Ammoniumsalze organischer Säuren der trockenen Destillation, so gehen sie unter Wasserabspaltung in A. über, z. B. $CH_3 . COONH_4$ (Ammoniumacetat) — H_2O = $CH_3 . CO . NH_2$ (Acetamid). Diacetamid: $(CH_3CO)_2\ NH$ ist das secundäre und Triacetamid $(CH_3CO)_3N$ das tertiäre Amid. Die secundären und tertiären A. werden durch Erhitzen der Nitrile mit Säuren erhalten. Die A. sind wenig beständige, leicht zersetzliche Körper, ihre niedrigen Glieder sind neutral und wasserlöslich, die höheren A. haben sauren Charakter. Die A. der Fettsäuren sind meist feste, krystallinische, in Weingeist und Aether lösliche Körper.

Aminsäuren oder *saure Amide* sind solche Amide, die einen sauren Charakter haben, im Gegensatz zu den gewöhnlichen, neutralen Amiden. Die A. enthalten sowohl Carboxylals auch Amidogruppen, während die Amide nur Amidogruppen enthalten, d. h. in den Amiden sind alle Hydroxylgruppen durch die Amidogruppe NH_2 ersetzt, während dies bei den A. nur theilweise der Fall ist. Wenn das Amid einer mehrbasischen Säure mit Ammoniak gekocht wird, so tritt eine theilweise Zersetzung ein und es entsteht eine Substanz, die zugleich Amid und Säure ist — eine Aminsäure, z. B. aus Oxamid bildet sich Oxaminsäure, $\begin{matrix}COOH\\|\\CONH_2\end{matrix}$, welche, wie die A. überhaupt, Salze bildet. Zu dieser Gruppe von Verbindungen gehören eine ganze Reihe von Substanzen, welche wegen ihres Vorkommens im thierischen und pflanzlichen Organismus von besonderer Bedeutung sind, wie Asparagin, Leucin, Glycocole etc. (Vergl. die Artikel Amidosäuren und Amine).

Analyse. Die Aufgabe der chemischen Analyse ist es, die stoffliche Zusammensetzung natürlich vorkommender oder künstlich dargestellter Körper durch Auflösung (Analyse) oder Zerlegung in einfachere Bestandtheile zu ermitteln, und die einfacheren Bestandtheile eines zusammengesetzten Körpers von einander zu trennen. Hierbei handelt es sich entweder nur darum, festzustellen, welche einfacheren Bestandtheile überhaupt vorhanden sind — qualitative Analyse — oder auch darum, zu ermitteln, wie viel von einem jeden der vorhandenen einfacheren Bestandtheile sich in dem zusammengesetzten Körper findet — quantitative Analyse. Einer jeden quantitativen Analyse muss eine qualitative Untersuchung vorausgehen.

1. Qualitative Analyse.

Eine jede qualitative Analyse beginnt man damit, dass man die äusseren Eigenschaften des zu untersuchenden Körpers: seinen Aggregatzustand, seine Farbe, den Geruch u. s. w. feststellt. Liegt ein fester Körper vor, so untersucht man, wenn dies nöthig erscheint unter Zuhilfenahme des Mikroskopes, ob der Körper krystallisirt oder amorph ist, im ersteren Falle auch welchem Krystallsystem er angehört.

Darauf unterwirft man den zu untersuchenden Körper gewissen Veränderungen, indem man ihn der Einwirkung der Hitze allein, oder der Einwirkung anderer Körper von bekannter Wirkungsweise, — Reagentien — in der Kälte oder bei höherer Temperatur aussetzt — man führt Reactionen mit ihm aus. Diese Reactionen können auf trocknem oder auf nassem Wege vorgenommen werden.

a) Analyse auf trockenem Wege.

Bei der Analyse auf trockenem Wege, mit welcher man beginnt, erhitzt man den zu untersuchenden Körper für sich allein oder mit einem andern festen Körper gemischt auf eine höhere Temperatur, und beobachtet die hierbei eintretenden Veränderungen, die mannigfaltiger Art sein können.

1. Wird ein Körper für sich allein in einem einseitig geschlossenen Röhrchen erhitzt, so kann der Körper unverändert bleiben, wie z. B. Kieselsäure oder Silicate; oder er ändert seine Farbe, wie z. B. kohlenstoffhaltige Körper, die beim Erhitzen unter Abscheidung von Kohlenstoff sich schwärzen können. Oder es tritt auch wohl ein Schmelzen ein, wie bei den Salzen der Alkalimetalle, z. B. beim Borax, oder bei kohlenstoffhaltigen Verbindungen: oder der Körper schmilzt und setzt sich in den kälteren Theilen des Röhrchens wieder fest — er sublimirt, z. B. Schwefel. Oder der Körper sublimirt ohne vorher zu schmelzen, z. B. Salmiak, oder es verdichten sich in den kälteren Theilen des Röhrchens Tröpfchen, z. B. von Wasser; oder es können endlich auch Gase entweichen, z. B. Sauerstoff aus chlorsaurem Kalium.

Von allen diesen Erscheinungen ist für den weiteren Gang der Analyse besonders wichtig die beim Erhitzen kohlenstoffhaltiger Verbindungen in den meisten Fällen, jedoch nicht immer sich zeigende Schwärzung, da bei Anwesenheit solcher Körper der ganze weitere Gang der Analyse ein anderer ist, als wenn nicht kohlenstoffhaltige, sog. unorganische Körper vorliegen. (Zur Analyse der kohlenstoffhaltigen Körper s. die Elementaranalyse.)

2. Sehr wichtig kann ferner für den Nachweis zahlreicher Elemente die Untersuchung des Verhaltens beim Erhitzen am Platindraht in der nicht leuchtenden Flamme des Bunsen'schen Brenners werden, da die Anwesenheit vieler Elemente sich durch die dann eintretende charakteristische Färbung der Flamme zu erkennen gibt. So genügen z. B. sehr kleine Mengen von Natriumsalzen, um die Flamme intensiv gelb gefärbt erscheinen zu lassen.

3. Viele Körper haben die Eigenschaft, beim Zusammenschmelzen mit gewissen an sich farblosen Salzen, Borax oder dem sogenannten Phosphorsalz, am Platindraht charakteristisch gefärbte Perlen zu bilden. Schmilzt man z. B. eine Chromverbindung mit Borax zusammen, so entsteht eine schön smaragdgrün gefärbte Perle.

4. Von grosser Bedeutung ist ebenso auch das Verhalten vieler Körper beim Zusammenschmelzen mit Soda auf Kohle vor dem Löthrohr (Löthrohranalyse). Unter diesen Bedingungen scheiden viele Metallsalze, z. B. Blei-, Kupfer-, Silbersalze u. s. w., freie Metalle ab, welche zu Kügelchen zusammenschmelzen, oder in Form von Metallflittern erhalten werden können. Dabei können gleichzeitig oder auch allein, ohne Bildung von freien Metallen, charakteristisch gefärbte Metalloxyde entstehen, wie z. B. Bleisalze unter den angeführten Bedingungen neben dem Metallkorn auch einen „Beschlag“ von gelbem Bleioxyd bilden, während andere Metallsalze, z. B. Zinksalze, nur einen flüchtigen Beschlag von Metalloxyd bilden. Oder aber es kann sich auch beim Erhitzen mit Soda auf Kohle ein charakteristischer Geruch, bedingt durch die Entstehung flüchtiger Metalloxyde, verbreiten. So geben sich Arsenverbindungen beim Erhitzen vor dem Löthrohr durch die Entwickelung knoblauchartig riechender Dämpfe zu erkennen.

Endlich können aber auch beim Erhitzen mit Soda auf Kohle vor dem Löthrohr charakteristisch gefärbte Schmelzen entstehen. So erkennt man z. B. die Anwesenheit von schwefelhaltigen Verbindungen an der dann sich bildenden leberfarbenen Schmelze: Heparreaction.

b) Analyse auf nassem Wege.

Der Analyse auf trockenem Wege, welche vorzugsweise im Allgemeinen orientirend wirken soll, folgt die Untersuchung auf nassem Wege, welcher die Aufgabe zufällt, die einzelnen in dem zu untersuchenden Körper vorhandenen einfacheren Bestandtheile von einander zu trennen und zu isoliren. Zu diesem Zwecke müssen die der Prüfung unterliegenden Körper zunächst in Lösung gebracht werden.

Bei der Auflösung der zu analysirenden Körper hat man vor Allem sein Augenmerk darauf zu richten, dass der betreffende Körper möglichst unverändert in Lösung erhalten werde, oder, wenn die Auflösung von einer stofflichen Veränderung begleitet ist, dass man die Art dieser Aenderung feststelle. Man verwendet daher in erster Linie als Lösungsmittel Wasser, da die meisten Körper, welche überhaupt von Wasser gelöst werden, dabei unverändert in Lösung gehen. Bisweilen kann jedoch auch schon Wasser eine chemische Veränderung der Körper herbeiführen. So entsteht z. B. bei der Einwirkung von Wasser auf neutrales salpetersaures Wismuth das unlösliche basisch-salpetersaure Wismuth. Wenn daher Wasser einen Körper entweder überhaupt nicht auflöst, oder doch gleichzeitig eine chemische Veränderung herbeiführt, so versucht man den vorliegenden Körper durch Behandeln mit Säuren in Lösung zu bringen. Da es für den weiteren Gang der Analyse jedoch nicht gleichgiltig ist, welche Säuren und wie viel derselben man zur Lösung verwendet, so versucht man zunächst den in Wasser nicht löslichen Körper in Salzsäure aufzulösen; wenn auch diese Säure als Lösungsmittel nicht genügt, so nimmt man Salpetersäure oder versucht endlich durch Behandeln mit Königswasser den Körper in Lösung zu bringen.

Bei der Verwendung dieser Säuren als Lösungsmittel hat man ganz besonders auf etwa eintretende chemische Veränderungen des zu lösenden Körpers selbst oder der Säuren zu achten, da hierbei in den meisten Fällen mit der Lösung chemische Reactionen Hand in Hand gehen, welche in der Regel sichere Schlüsse auf die Anwesenheit bestimmter Körper zulassen.

Wenn ein Körper von einer Säure gelöst wird, so kann eine hierbei eintretende Gasentwickelung in erster Linie durch die Anwesenheit von Salzen schwacher Säuren bedingt sein. Löst man z. B. ein kohlensaures Salz in Salzsäure auf, so entweicht unter Aufbrausen ein Gas, in welchem ein brennender Spahn erlischt und welches Barytwasser trübt — Kohlensäureanhydrid. Während in diesem Falle also die eintretende Gasentwickelung durch eine Zersetzung des in Lösung gehenden Körpers allein bedingt ist, kann andererseits auch beim Auflösen gewisser Körper in Salzsäure eine Zerlegung der letzteren bewirkt werden. So lösen sich zahlreiche Metalle, z. B. Eisen, Zink, u. s. w. in Salzsäure unter Entwickelung von Wasserstoff auf, der an seiner Brennbarkeit erkannt werden kann, während andererseits viele sog. Superoxyde, z. B. Mangansuperoxyd oder Braunstein beim Auflösen in Salzsäure freies Chlor, kenntlich an seiner Farbe und seinem Geruche, abscheiden. Wie in dem ersteren Falle das Entweichen des Kohlensäureanhydrides auf das Vorhandensein eines kohlensauren Salzes hinwies, so ist die Entstehung von freiem Wasserstoff beim Auflösen eines Körpers in Salzsäure ein Zeichen dafür, dass ein freies Metall vorliegt, oder die Entwicklung von Chlor ein Hinweis auf das Vorhandensein eines Superoxydes.

In gleicher Weise beobachtet man beim Auflösen eines Körpers in Salpetersäure häufig die Entwickelung rother Dämpfe, die durch eine theilweise

Zersetzung der Salpetersäure selbst bedingt ist, und vor allem auf die Anwesenheit freier Metalle oder auch von Metallsulfiden hinweist.

Falls aber keine dieser Säuren, und ebensowenig ein Gemisch beider, das Königswasser, den zu untersuchenden Körper zu lösen vermag, so muss derselbe zunächst durch Behandeln mit gewissen Reagentien in eine lösliche Form übergeführt, er muss aufgeschlossen werden. Die Art der Aufschliessung hängt ab von den Ergebnissen der Vorprüfung, und werden als Aufschliessungsmittel die verschiedenartigsten Reagentien verwendet. So werden Silicate durch Behandeln mit Flusssäure, oder durch Zusammenschmelzen mit Soda und Pottasche aufgeschlossen, und darauf durch Behandeln mit anderen Säuren, Schwefelsäure oder Salzsäure, in Lösung gebracht, während z. B. Fluoride durch Behandeln mit Schwefelsäure allein in Lösung gebracht werden können.

Sobald der zu analysirende Körper in Lösung gebracht worden ist, lässt man auf diese Lösung die verschiedenartigsten Reagentien einwirken, um aus den hierbei eintretenden Veränderungen bestimmte Schlüsse auf das Vorhandensein der verschiedenen Elemente ziehen zu können.

Die Erscheinungen, welche man hierbei beobachtet, können verschiedener Art sein. Sehr häufig beobachtet man bei der Einwirkung gewisser Reagentien auf die zu untersuchenden Lösungen die Abscheidung unlöslicher oder doch schwer löslicher fester Körper — es entsteht ein Niederschlag oder eine Fällung. Solche Fällungen können durch die Einwirkung fester, flüssiger oder gasförmiger Körper auf jene Lösungen, oder durch den galvanischen Strom, oder auch wohl durch einfaches Erhitzen hervorgerufen werden. So scheidet sich bei der Einwirkung von metallischem Zink auf eine Bleisalzlösung metallisches Blei — als Bleibaum — ab; so werden durch die wässerigen Lösungen der verschiedensten Reagentien zahlreiche in Wasser unlösliche Salze ausgefällt, z. B. durch Natronlauge aus Kupferlösungen Kupferhydroxyd, oder so fällt z. B. Schwefelwasserstoffgas aus Lösungen von Quecksilbersalzen oder von anderen Metallsalzen, Metallsulfide aus. Aber auch durch den galvanischen Strom kann Kupfer aus seinen Lösungen, und durch einfaches Aufkochen seiner mit essigsaurem Natrium zuvor versetzten Lösung das Eisen als basisch essigsaures Salz ausgeschieden werden.

Bei der Entstehung dieser Niederschläge muss man darauf achten, ob sie sofort oder erst nach einiger Zeit entstehen, welche Farbe sie zeigen, ob sie krystallisirt oder amorph sind, ob sie in Wasser oder in dem angewandten Fällungsmittel ganz oder nur theilweise unlöslich sind. Aus diesen Eigenschaften der hier erhaltenen Niederschläge kann man dann bestimmte Schlüsse auf die Anwesenheit oder Abwesenheit gewisser Elemente ziehen.

Sehr häufig aber beobachtet man auch statt der Abscheidung unlöslicher fester Körper die Abscheidung unlöslicher oder doch nur wenig löslicher gasförmiger Körper, d. h. Entwickelung von Gasen, wie z. B. bei der Einwirkung von Salzsäure auf Lösungen von kohlensauren Salzen. In solchem Falle muss man die näheren Eigenschaften der entweichenden Gase festzustellen suchen, und dabei vor Allem auf Farbe, Geruch, Brennbarkeit oder Fähigkeit, das Verbrennen zu unterhalten, achten.

In anderen Fällen wiederum tritt weder die Bildung eines Niederschlages, noch auch die Abscheidung eines gasförmigen Körpers ein, wohl aber ändert sich die Farbe der ursprünglichen Lösung — es tritt eine Farbenreaction ein. Diese Farbenreactionen sind ihrerseits wiederum sehr verschiedenartiger Natur, und sind nicht nur für die hier besprochene unorganische Analyse, sondern auch für den Nachweis zahlreicher organischer oder kohlenstoffhaltiger Körper von sehr grosser Bedeutung. Eine solche Farbenreaction kann in der Weise vor sich gehen, dass eine vorher farblose Lösung beim Vermischen mit gewissen Reagentien eine charakteristische Färbung annimmt. So gibt sich

z. B. die Anwesenheit auch sehr kleiner Mengen von Eisenoxydsalzen dadurch zu erkennen, dass diese bei sehr starker Verdünnung nahezu farblosen Lösungen auf Zusatz von Rhodankalium eine blutrothe Färbung annehmen. Oder es kann auch wohl eine Farbenänderung in der Weise erfolgen, dass eine vorher gefärbte Lösung durch bestimmte Reagentien völlig entfärbt wird. Die violettrothen Lösungen der Uebermangansäure und ihrer Salze werden z. B. durch die verschiedenartigsten Reductionsmittel: Schwefligsäure, Eisenoxydulsalze u. s. w. sofort völlig entfärbt. Endlich kann aber auch eine charakteristisch gefärbte Lösung bei der Einwirkung anderer Reagentien eine andere gleichfalls charakteristische Farbe annehmen. So nehmen z. B. die gelbrothen Lösungen der pyrochromsauren Salze beim Vermischen mit Schwefligsäure oder einem anderen Reductionsmittel sehr schnell die smaragdgrüne Farbe der Chromoxydsalze an.

Bleiben beim Vermischen der zu untersuchenden Lösungen mit anderen Reagentien alle diese möglichen Veränderungen aus, so ist dieses negative Ergebnis gleichfalls zu beachten, da hieraus ein sicherer Schluss auf die Abwesenheit einer ganzen Anzahl von Elementen gezogen werden kann.

Treten aber einzelne der beschriebenen Veränderungen der untersuchten Lösung auch noch bei sehr starker Verdünnung ein, z. B. der oben erwähnte Nachweis des Eisens durch Rhodankalium, so nennt man eine solche Reaction empfindlich, und charakteristisch, wenn sie ausserdem keinen Zweifel darüber zulässt, dass nur ein bestimmtes Element zu dem Auftreten dieser Reaction Veranlassung gegeben hat. Nicht jede empfindliche Reaction ist aber auch gleichzeitig charakteristisch. So ist z. B. die Fällbarkeit des Bleies durch Schwefelwasserstoff als schwarzes Bleisulfid eine sehr empfindliche Reaction, sie ist nicht aber auch gleichzeitig charakteristisch, da auch andere Metalle, z. B. Silber, Kupfer u. s. w. in gleicher Weise auch bei sehr starker Verdünnung noch, als schwarze Sulfide durch Schwefelwasserstoff ausgefällt werden können.

Von den in der beschriebenen Weise verlaufenden Reactionen sind daher nicht alle für den Nachweis der einzelnen Elemente von gleichem Werthe. Da viele Reagentien sich gegen eine ganze Anzahl von Elementen gleich verhalten, andere wiederum nur bei Anwesenheit einzelner bestimmter Elemente charakteristische Veränderungen hervorrufen, so unterscheidet man darnach allgemeine und besondere Reactionen. Die allgemeinen Reactionen dienen dazu, um ganze Gruppen von Elementen in ihren Lösungen nachzuweisen — in den meisten Fällen ist dieser Nachweis mit der Bildung von Niederschlägen verbunden, — sie werden Gruppenreactionen genannt, während die besonderen Reactionen zum Nachweis einzelner Elemente dienen.

Um ein vollständiges Bild von den Eigenschaften der einzelnen Elemente zu erhalten, muss man ihr Verhalten gegen alle Gruppenreactionen und gegen die besonderen Reactionen kennen.

Indem man dann eine richtige Auswahl zunächst der Gruppenreagentien trifft, gelingt es alle Elemente in verschiedene Gruppen zu sondern, und mittelst der Gruppenreactionen von einander zu trennen. Untersucht man darauf das Verhalten der verschiedenen Gruppen gegen die besonderen Reagentien, so lassen sich auch die einzelnen Glieder der verschiedenen Gruppen nachweisen. So wird ein systematischer Gang der Analyse geschaffen, welcher die Trennung der sämmtlichen Elemente von einander in kürzester Zeit und mit Sicherheit ermöglicht.

Bei diesem systematischen Gange der Analyse nimmt man zuerst die Prüfung auf die Metalle, dann auf die Nichtmetalle oder Metalloide vor. Da sich eine scharfe Grenze zwischen Metallen und Nichtmetallen nicht ziehen lässt, so gründet man die Trennung der sämmtlichen Elemente in diese beiden grossen Gruppen in analytischer Hinsicht auf das verschiedene Verhalten ihrer

Schwefelverbindungen gegen Wasser. Denn ist auch selbst dieses Unterscheidungsmerkmal nicht völlig scharf, so zeigen doch sämmtliche Metalle und einige der auf der Grenze beider Gruppen stehenden Elemente die Eigenschaft, dass ihre Schwefelverbindungen durch Wasser nicht zerlegt werden, während die Sulfide der meisten Nichtmetalle durch Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur chemisch verändert werden. Da ferner die meisten Metallsulfide auch in Wasser nicht löslich sind, so kann man diese Verbindungen besonders bequem benutzen, um die Metalle von den Nichtmetallen zu trennen.

Man verfährt daher, nachdem man in der oben beschriebenen Weise den zu untersuchenden Körper in Lösung gebracht hat, so, dass man diese Lösung wenn sie nicht schon in Folge ihrer Bereitungsweise eine Säure enthält, mit Salzsäure ansäuert. Sollten dabei in der Lösung schon Blei, Silber oder Quecksilberoxydulsalze vorhanden gewesen sein, so werden sie als unlösliche Chlorverbindungen ausgeschieden, die durch Filtration beseitigt, und durch besondere Reactionen nachgewiesen werden können.

Aus der sauren Lösung fällt darauf Schwefelwasserstoff zwei Gruppen von Metallen: die Metalle der Kupfergruppe und die der Arsengruppe in Form von Sulfiden aus. Um diese beiden Gruppen von einander zu trennen, behandelt man den erhaltenen Niederschlag mit Schwefelalkalien, durch welche die Sulfide der Arsengruppe gelöst werden, während die Sulfide der Kupfergruppe ungelöst zurückbleiben. Nach erfolgter Trennung beider Gruppen von einander bleibt es dann nur noch übrig, die einzelnen Glieder der Gruppen wieder durch besondere Reactionen nachzuweisen.

Aus dem Filtrate von dem Schwefelwasserstoffniederschlage fällt man darauf durch Ammoniak, Salmiak und Schwefelammonium die Schwefelammoniumgruppe aus, d. h. die Erdmetalle und die Metalle der Eisengruppe (Aluminium, Chrom, sowie Eisen, Kobalt, Nickel, Mangan und Zink).

Nach Beseitigung dieses Niederschlages durch Filtration fällt man durch Ammoniumcarbonat die Gruppe der Erdalkalimetalle (Barium, Strontium, Calcium) und durch Ammoniumphosphat das Magnesium aus. In der Lösung verbleiben schliesslich nur noch die Alkalimetalle (Kalium, Natrium, Lithium), und die Ammoniumsalze. Zu ihrem Nachweise bedient man sich besonderer Reactionen, zum Nachweise der Alkalimetalle vor Allem der durch sie bedingten Flammenfärbungen.

Nicht ganz so einfach gelingt die Trennung der Metalloide in verschiedene Gruppen. Zwar kann man auch hier die häufiger vorkommenden Metalloide durch einzelne Gruppenreactionen erkennen, z. B. die Halogene Chlor, Brom, Jod an ihrer Fällbarkeit durch Silbernitrat. Die Mannigfaltigkeit der Verbindungen aber, welche einzelne der Nichtmetalle, z. B. der Schwefel einzugehen vermögen, bedingt es, dass es mit dem Nachweise des betreffenden Elementes, z. B. des Schwefels, durch die Heparreaction allein noch nicht gethan ist. Man muss daher, nachdem z. B. in dem erwähnten Falle die Anwesenheit einer schwefelhaltigen Verbindung bei der Analyse auf trockenem Wege festgestellt war, durch besondere Versuche noch ermitteln, ob der Schwefel etwa als Sulfid, oder als schwefligsaures oder schwefelsaures Salz u. s. w. vorhanden war.

Ebenso wird man auch auf die Anwesenheit der meisten anderen Metalloide schon durch die Vorprüfungen aufmerksam gemacht, und es bleibt dann nur noch übrig durch besondere Reactionen wieder zu ermitteln, welche Verbindungen derselben vorliegen.

2. Quantitative Analyse.

Nachdem man durch die qualitative Analyse festgestellt hat, welche einfacheren Bestandtheile in dem zu untersuchenden Körper überhaupt vorliegen, kann die weitere Aufgabe gestellt werden zu untersuchen, in welchem Mengen-

verhältnisse die einzelnen Elemente in dem zusammengesetzten Körper sich finden. Diese Frage lässt sich auf gewichtsanalytischem oder maassanalytischem Wege, bei kohlenstoffhaltigen Körpern durch die Elementaranalyse lösen.

a) Die Gewichtsanalyse.

Eine jede quantitative Analyse eines festen oder flüssigen Körpers beginnt man damit, dass man den zu analysirenden Körper abwägt. In den meisten Fällen muss der Körper sodann aufgelöst werden. Als Lösungsmittel verwendet man hier wiederum, wie bei der qualitativen Analyse in erster Linie Wasser, oder wenn dieses den Körper nicht zu lösen vermag, Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser. Sollten aber auch diese Säuren den Körper nicht auflösen, so schliesst man ihn wie bei der qualitativen Analyse auf.

Nachdem der Körper auf die eine oder andere Weise in Lösung gebracht worden ist, versetzt man bei der gewichtsanalytischen Bestimmung seine Lösung mit einem geeigneten Fällungsmittel, und scheidet auf diese Weise den zu ermittelnden Bestandtheil als Niederschlag aus. Da die so erhaltenen Niederschläge gewogen werden sollen, um aus ihrer Menge einen Rückschluss auf die Menge des zu ermittelnden Bestandtheiles machen zu können, so muss man bei der Auswahl des Fällungsmittels Rücksicht darauf nehmen, dass der durch dasselbe hervorgerufene Niederschlag möglichst wenig in Wasser löslich sei. Wenn es sich z. B. um den Nachweis von Barium nur auf qualitativem Wege handeln würde, so könnte man dieses Metall durch Schwefelsäure als schwefelsaures Barium ausscheiden, oder man könnte auch versuchen, wenn keine anderen Metalle zugegen wären, die durch Natronlauge gefällt werden, das Barium durch letzteres Reagens als Bariumhydroxyd auszuscheiden. Bei der quantitativen Analyse würde das letztere aber nicht zulässig sein, da Bariumhydroxyd in Wasser in nicht unerheblichem Maasse löslich ist, wohingegen die Bestimmung des Bariums als Bariumsulfat auch quantitativ die beste Methode ist, da Bariumsulfat sowohl in Wasser wie in Säuren nahezu unlöslich ist. In gleicher Weise hat man auch bei der Bestimmung aller anderen Elemente darauf Rücksicht zu nehmen, dass die auszufällenden Verbindungen weder in Wasser noch auch in dem betreffenden Fällungsmittel in irgendwie erheblichem Maasse löslich sind. Je vollkommener diese Bedingung erfüllt wird, umso genauer wird natürlich die Bestimmung ausfallen. Aber selbst in den günstigsten Fällen z. B. bei der schon erwähnten Bestimmung des Bariums als Bariumsulfat können doch kleine Mengen der erhaltenen Niederschläge wieder in Lösung gehen, und dadurch mehr oder weniger grosse Fehler des Endergebnisses bedingt werden.

Noch auf einen anderen Punkt ist bei diesen Fällungsanalysen zu achten. Die meisten in einer Lösung sich bildenden Niederschläge haben die unangenehme Eigenschaft, bei ihrer Entstehung einen Theil der anderen etwa gleichzeitig in der Lösung befindlichen Salze mechanisch mit sich herniederzureissen. Sehr unangenehm macht sich dies z. B. bemerkbar bei der Ausfällung des Kupfers oder anderer Metalle durch Natronlauge. Man muss daher dafür Sorge tragen, dass diese Verunreinigungen den Niederschlägen wieder entzogen werden. Dies geschieht durch sorgfältiges Auswaschen des nach beendigter Fällung auf einem Filter zu sammelnden Niederschlages. Sobald der erhaltene Niederschlag völlig auf dem Filter gesammelt und genügend ausgewaschen ist — durch besondere Versuche muss man sich davon überzeugen, ob die ablaufende Flüssigkeit die zu entfernenden Verunreinigungen nicht mehr enthält — wird er zunächst bei 100° getrocknet Da man aus der gefundenen Gewichtsmenge des erhaltenen Niederschlages, z. B. des Bariumsulfates bei einer Bariumbestimmung, berechnen will, wie viel des zu ermittelnden Bestandtheiles, in dem angeführten Falle des Bariums, vorhanden war, so kommt es darauf an, vor der Wägung alle verunreinigenden Bestand-

theile, also auch die anhaftende Feuchtigkeit zu entfernen. Dies geschieht bei solchen Niederschlägen, welche ein Erhitzen auf höhere Temperatur nicht vertragen, wie z. B. Quecksilbersalze, indem man die Niederschläge auf vorher bei 100° getrockneten Filtern sammelt, und darauf wieder bei 100° trocknet, bis nach wiederholten Wägungen das Gewicht sich nicht mehr verändert. Da hierzu aber ein längeres Trocknen und mehrfache Wägungen erforderlich sind, so kommt man schneller zum Ziele, wenn der betreffende Niederschlag ein Erhitzen über freier Flamme verträgt. In diesem Falle bringt man in der Regel den zunächst bei 100° nahezu getrockneten Niederschlag in einen gewogenen Tiegel, zerstört das Filter durch Verbrennen in einer Platinspirale völlig, und erhitzt darauf die Filterasche sammt dem Niederschlage mit anfangs kleiner, allmälig verstärkter Flamme. Sollte beim Verbrennen des Filters eine theilweise chemische Veränderung der auf dem Filter verbliebenen Theilchen des Niederschlages eingetreten sein, so muss natürlich dafür Sorge getragen werden, die ursprünglich auf dem Filter befindliche Verbindung wieder herzustellen. So wird z. B. beim Veraschen eines Filters, auf welchem sich Chlorsilber befand, der Rest des darauf verbliebenen Niederschlages zu metallischem Silber reducirt. In diesem Falle muss man durch Abrauchen der Filterasche mit Salpetersäure und Salzsäure das reducirte Silber wieder in Chlorsilber zurückverwandeln.

In den meisten Fällen kann man das Ausglühen der Niederschläge im Tiegel in der atmosphärischen Luft vornehmen. Wenn dabei aber eine theilweise Veränderung (Oxydation) des Niederschlages eintreten kann, wie dies z. B. bei Metallsulfiden der Fall ist, so muss das Erhitzen unter Ausschluss der Luft, in einer Atmosphäre eines indifferenten Gases, Wasserstoff oder Kohlensäureanhydrid, erfolgen.

Aus der nach dem Glühen durch Wägung ermittelten Gewichtsmenge des Niederschlages, dessen chemische Zusammensetzung als bekannt vorausgesetzt werden muss, berechnet sich schliesslich, wie viel des zu ermittelnden Bestandtheiles in der untersuchten Verbindung enthalten war.

Es erübrigt noch, einige Worte über die Reactionen hinzuzufügen, welche man bei der quantitativen Gewichtsanalyse anzuwenden pflegt. Die allgemeinen Gesichtspunkte, welche bei der Auswahl dieser Reactionen zu berücksichtigen sind, sind oben schon hervorgehoben; es kommt bei der quantitativen Fällung vor Allem auf eine möglichst geringe Löslichkeit der entstehenden Niederschläge an. Insofern sind daher auch manche der qualitativ anwendbaren Reactionen hier nicht brauchbar. Im Allgemeinen aber benutzt man auch bei der quantitativen Analyse die gleichen Reactionen, welche man in der qualitativen Analyse zum sicheren Nachweise der einzelnen Elemente und zu ihrer Trennung von einander verwendet. So dienen auch in der quantitativen Analyse zur Trennung der einzelnen Gruppen der Metalle von einander die früher schon angeführten Gruppenreagentien: Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium und Ammoniumcarbonat.

Zu den durch diese Gruppenreagentien oder durch besondere Reagentien hervorzurufenden Fällungen gesellt sich aber noch eine besonders in den letzten Jahren sehr wichtig gewordene Methode der quantitativen Fällung: nämlich die Fällung durch Elektrolyse.

Es ist bekannt, dass der galvanische Strom viele Metalle aus ihren Lösungen auszuscheiden vermag. Nimmt man diese Ausscheidung in einer vorher leer gewogenen Platinschale vor, und wägt die Schale nach beendigter Ausscheidung, nach Entfernung der darin noch befindlichen, nun metallfreien Lösung in trockenem Zustande wieder, so ergibt die Gewichtszunahme der Schale die Menge des Metalles in der ursprünglichen Lösung.

Während in den bisher aufgeführten Fällen der gewichtsanalytischen Bestimmungen die zu analysirenden Körper erst gelöst, und diese Lösungen

darauf mit irgend einem Fällungsmittel versetzt oder der Einwirkung des galvanischen Stromes ausgesetzt wurden, kann in einzelnen Fällen eine gewichtsanalytische Bestimmung auch ohne zuvorige Lösung des Körpers, auf trockenem Wege allein zu Ende geführt werden. Dies ist z. B. möglich bei der Bestimmung des Krystallwassergehaltes solcher Körper, welche beim Erhitzen nur das Krystallwasser, aber keine anderen flüchtigen Bestandtheile verlieren. Bei der Analyse solcher Körper verfährt man so, dass man in einem vorher leer gewogenen Tiegel zunächst die Substanz abwägt, und darauf den Tiegel wiederholt, je nach der Natur des Körpers, auf verschieden hohe Temperaturen erhitzt, um das Wasser auszutreiben. Der bei den Wägungen darauf sich ergebende Gewichtsverlust zeigt die Menge des vorhandenen Krystallwassers an.

b) Die Maassanalyse.

Ein ganz anderes Princip als bei den gewichtsanalytischen Bestimmungen findet bei der Maassanalyse Anwendung. Während es dort darauf ankam, durch Versetzen der zu analysirenden Lösung mit einem Fällungsmittel, das jedenfalls im Ueberschuss zugesetzt werden musste, den zu bestimmenden Theil des ganzen Körpers vollständig in unlöslicher Form auszuscheiden, sucht man bei der Maassanalyse, volumetrischen Analyse oder Titriranalyse, die Menge des zu ermittelnden Bestandtheiles einer Lösung dadurch festzustellen, dass man zu dieser Lösung gerade nur so viel einer anderen Lösung von bekanntem Gehalte an einem bestimmten Reagens hinzufügt, dass eine bestimmte Umsetzung zwischen der ursprünglichen Lösung und dem letzteren Reagens genau zu Ende geführt wird. Im Gegensatze zu den gewichtsanalytischen Bestimmungen sind also in der Maassanalyse Lösungen von genau bekanntem Gehalte erforderlich.

Es handelt sich nun um die Frage, welcher Gehalt an dem wirksamen Bestandtheil den zu maassanalytischen Bestimmungen dienenden Lösungen gegeben werden soll. An sich würde es für den Verlauf der gewünschten Umsetzungen gleichgiltig sein, welche beliebige Concentration diese Lösungen hätten, wenn eben nur diese Concentration bekannt wäre. Um aber die Berechnungen der Analyse möglichst einfach zu gestalten, verfährt man in den meisten Fällen so, dass man den Lösungen eine Concentration gibt, welche zu dem Molekulargewichte oder Atomgewichte des wirksamen Bestandtheiles der Lösung in einem einfachen Verhältnisse steht. Als Maasseinheit dient auch hier der Wasserstoff. Man gibt daher den Lösungen der meisten in der Maassanalyse verwandten Reagentien eine solche Concentration, dass in der Volumeneinheit, d. h. im Liter eine solche Menge des wirksamen Bestandtheiles enthalten ist, welche einem Atom Wasserstoff, oder einem Bruchtheile desselben äquivalent ist. Solche Lösungen nennt man dann Normallösungen. Einige Beispiele mögen dies erläutern.

Sehr vielfach wird in der Maassanalyse eine Lösung verschiedener Säuren, Salzsäure, Schwefelsäure, oder verschiedener Basen, Kalilauge, Barytwasser u. s. w. verwandt. Um von diesen Verbindungen Normallösungen, Zehntel-Normallösungen u. s. w. herzustellen, braucht man folgende Mengen:

Ein Atom Wasserstoff ist äquivalent 1 Molekül Salzsäure oder 36·45 *g* Salzsäure; oder äquivalent einem halben Molekül oder 49·03 *g* Schwefelsäure; einem Molekül oder 56·2 *g* Kalilauge, einem halben Molekül oder 157·5 *g* Bariumhydroxyd u. s. w. Deshalb löst man um Normallösungen der verschiedenen genannten Reagentien zu erhalten, 36·45 *g* Salzsäure, oder 49·03 *g* Schwefelsäure, oder 56·2 *g* Aetzkali u. s. w. in der Volumeneinheit Wasser auf, oder wenn man verdünntere Lösungen bereiten will, bestimmte Bruchtheile der angegebenen Menge, für Zehntel-Normallösungen, z. B. 3·645 *g* Salzsäure u. s. w.

Der hieraus sich ergebende Vortheil ist leicht ersichtlich. Alle Lösungen, welche normale oder zehntel-normale Stärke besitzen, entsprechen dann ein-

ander. Es wird also z. B. 1 *cc* $1 \, {}^1/_{10}$ *n*-Salzsäure genau 1 *cc* $^1/_{10}$ *n*-Kalilauge zu neutralisiren im Stande sein, und wenn man den Gehalt einer Kalilauge von unbekannter Concentration ermitteln wollte, so brauchte man nur ein abgemessenes Volumen der Kalilauge mittelst der $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure zu neutralisiren. Würde man dabei *a cc* verbrauchen, so würde man durch Multiplication der Zahl *a* mit der Zahl, welche angibt, wie viel Gramm Aetzkali einem *cc* $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure entspricht, d. h., 0·0056 *g* erfahren, wie viel Gramm Aetzkali in der untersuchten Lösung enthalten war.

Es ist nun weiter festzustellen, woran man denn bei Benutzung solcher Normallösungen erkennt, wann die gewünschte Umsetzung gerade eben beendet worden ist. Hierzu dienen in den meisten Fällen die Indicatoren, d. h. Körper, welche man der zu analysirenden Lösung hinzusetzt, und welche dadurch das Ende der gewünschten Reaction zwischen den beiden auf einander einwirkenden Reagentien anzeigen, dass sie mit einem der beiden letzteren eine charakteristische Farbenreaction geben. Handelt es sich z. B. um die volumetrische Bestimmung des Gehaltes einer wässrigen Kalilauge an Aetzkali, so versetzt man das abgemessene Volumen der letzteren mit irgend einem Farbstoffe, welcher entweder nur mit der Kalilauge oder nur mit der Säure, oder auch mit beiden Körpern eine charakteristische, in dem letzteren Falle aber unter sich verschiedene Farbenreaction gibt. Verwendet man z. B. Lakmuslösung als Indicator, so wird diese zunächst durch die Kalilauge blau gefärbt werden. Die blaue Farbe wird aber in Roth umschlagen, sobald die Kalilauge völlig neutralisirt worden ist, und die Lösung bereits einen kleinen Ueberschuss der freien Säure enthält. Oder verwendet man Phenolphtaleïn als Indicator, so wird die Lösung, so lange sie noch freie Kalilauge enthält, violettroth gefärbt erscheinen; sobald aber alles Alkali neutralisirt worden ist und ein Tropfen freier Säure sich in der Lösung befindet, wird die Lösung entfärbt. Sobald hierdurch das Ende der Reaction angezeigt wird, hört man mit dem Zusatz der Lösung von bekanntem Gehalte auf, stellt fest, wie viel davon verbraucht worden ist, und berechnet dann, wie oben angegeben wurde, den bis dahin unbekannten Gehalt der Kalilauge.

In einzelnen Fällen, z. B. bei der Titration der Phosphorsäure durch Uranylnitrat, darf man den Indicator — in dem angeführten Falle Kaliumferrocyanid — nicht in die Lösung selbst hineinbringen. Dann verfährt man so, dass man einige Tropfen der zu titrirenden Lösung von Zeit zu Zeit auf einer Porzellanplatte mit einigen Tropfen der Indicatorlösung zusammenbringt, und mit dem Zusatze der Lösung von bekanntem Gehalte so lange fortfährt, bis sich ein Ueberschuss derselben beim Zusammentreffen mit dem Indicator auf der Porzellanplatte zu erkennen gibt — Tüpfelprobe.

Endlich ist bisweilen die Verwendung eines Indicators überhaupt nicht erforderlich, weil die Titrirflüssigkeit selbst, sobald sie im Ueberschuss vorhanden ist und sie sich mit dem zu bestimmenden Körper nicht mehr umsetzt, sich durch ihre Farbe zu erkennen gibt. Das ist z. B. der Fall bei der Titration des Eisens durch Kaliumpermanganat. Versetzt man eine, freie Schwefelsäure enthaltende Lösung eines Eisenoxydulsalzes mit der violettrothen Lösung von Kaliumpermanganat, deren Gehalt bekannt ist, so tritt so lange noch eine Entfärbung der letzteren Lösung ein, bis alles Eisen oxydirt worden ist. Bei weiterem Hinzufügen einiger Tropfen der Kaliumpermanganatlösung aber bewahrt die Lösung wenigstens für einige Minuten die violettrothe Farbe verdünnter Lösungen dieses Salzes. Man liest alsdann an der Bürette ab, wie viel *cc* der Kaliumpermanganatlösung verbraucht worden sind, und erfährt, wenn ihr Wirkungswerth bekannt war, die Menge des Eisens in der untersuchten Lösung.

Die hier angeführten allgemeinen Grundsätze finden bei allen volumetrischen Analysen, sowohl bei den allgemein wichtigen, wie auch bei den be-

sonderen Bestimmungsweisen Anwendung. Von den zahlreichen, vielfach praktische Anwendung findenden maassanalytischen Methoden kann man die folgenden Gruppen unterscheiden.

1. Die alkali- und acidimetrischen Bestimmungsweisen, d. h. die Methoden, welche zur Ermittelung des Gehaltes von Lösungen an freien Basen und Säuren dienen. Diese Bestimmungsweisen gründen sich auf die Neutralisation der Basen und Säuren durch einander; welche Indicatoren hierbei verwandt werden, ist früher schon angeführt worden.

2. Die Oxydationsmethoden. Diese Bestimmungsweisen gründen sich auf die energische oxydirende Wirkung, welche Kaliumpermanganat in saurer Lösung auf die verschiedensten Körper, z. B. Eisenoxydulsalze, Oxalsäure u. s. w. auszuüben vermag. Als Indicator dient hier, wie schon angeführt, die Kaliumpermanganatlösung selbst.

3. Die jodometrischen Bestimmungsweisen. Diese Methoden gründen sich in erster Linie auf die Umsetzung des in einer wässrigen Jodkaliumlösung gelösten freien Jodes mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natrium, und die Erkennung des freien Jodes durch eine Stärkelösung. Die Jodometrie ist deswegen von allgemeinerer Bedeutung, weil sie mittelbar dazu dienen kann, nicht nur freies Jod, sondern auch die anderen freien Halogene, die bei der Einwirkung auf eine Jodkaliumlösung eine ihnen äquivalente Menge Jod ausscheiden, sowie alle die Körper zu bestimmen, welche entweder beim Zusammentreffen mit Salzsäure freies Chlor ausscheiden, wie z. B. Mangansuperoxyd, oder welche durch freies Jod oxydirt werden, wie z. B. arsenige Säure.

4. Die letzte Gruppe volumetrischer Methoden umfasst eine Anzahl unter sich im übrigen nicht zusammenhängender Bestimmungsweisen, welche aber wenigstens das gemeinsam haben, dass bei ihnen allen die Umsetzung, auf welche sich die Bestimmung gründet, von der Bildung eines Niederschlages begleitet ist. Man nennt diese Bestimmungsweisen daher auch wohl volumetrische Fällungsanalysen. Zu ihnen gehören u. a. die schon erwähnte Bestimmungsweise der Phosphorsäure durch Uranylnitrat; die Bestimmung des Chlors in Chloriden durch eine Silbernitratlösung von bekanntem Gehalte; die Bestimmung des Traubenzuckers durch Fehling'sche Lösung, des Harnstoffs durch salpetersaures Quecksilberoxyd u. a. m.

Die volumetrischen Bestimmungsweisen haben vor den gewichts-analytischen Bestimmungen den Vorzug grösserer Schnelligkeit in der Ausführung; sie reichen aber nicht in allen Fällen aus, weil nicht für alle Elemente brauchbare maassanalytische Methoden der Bestimmung bekannt sind; und sie sind namentlich dann nicht brauchbar, wenn es sich um eine Trennung verschiedener Elemente von einander handelt.

3. Elementaranalyse.

An einer früheren Stelle ist schon darauf hingewiesen worden, dass es bei einer jeden qualitativen Analyse von Wichtigkeit ist, durch die Untersuchung auf trockenem Wege (Erhitzen in einseitig geschlossenen Glasröhrchen) festzustellen, ob kohlenstoffhaltige Verbindungen vorliegen oder nicht. Sind solche vorhanden, so wird nicht der im vorstehenden beschriebene Gang der qualitativen oder quantitativen Analyse eingeschlagen, sondern die Zusammensetzung des betreffenden Körpers durch die Elementaranalyse ermittelt.

a) Qualitative Elementaranalyse.

So unendlich an Zahl und so verschiedenartig in ihren Eigenschaften auch die kohlenstoffhaltigen Verbindungen sind, so verhältnissmässig einfach gestaltet sich doch sowohl die qualitative wie die quantitative Analyse dieser Körper.

Es ist bereits erwähnt worden, dass die meisten kohlenstoffhaltigen Verbindungen als solche daran erkannt werden können, dass sie beim Erhitzen im einseitig geschlossenen Glasröhrchen sich unter Ausscheidung von Kohlenstoff schwärzen. Es gibt indessen Ausnahmen von dieser Regel, sofern manche kohlenstoffhaltige Körper sich beim Erhitzen, auch unter Ausschluss der Luft, so zersetzen, dass kein Kohlenstoff ausgeschieden wird. Oxalsaure Salze z. B. zerfallen beim Erhitzen unter Bildung von Kohlenoxyd, Kohlensäureanhydrid und Metalloxyden, Quecksilbercyanid bildet beim Erhitzen metallisches Quecksilber und Cyan, das als farbloses Gas entweicht u. s. w. Um daher ganz sicher zu gehen, muss man zum Nachweis des Kohlenstoffes, wenn beim Erhitzen im Glasröhrchen keine Schwärzung oder Bildung brenzlich riechender Dämpfe beobachtet wird, die zu prüfende Substanz mit einem Sauerstoff abgebenden Mittel, z. B. Kupferoxyd, erhitzen und feststellen, ob sich hierbei Kohlensäureanhydrid bildet oder nicht. Lässt sich dabei die Entstehung der letzteren Verbindung nachweisen, so liegt ein kohlenstoffhaltiger Körper vor.

In ähnlich einfacher Weise lässt sich auch qualitativ der Gehalt einer kohlenstoffhaltigen Substanz an Wasserstoff, Stickstoff, Halogenen, Schwefel oder anderen Elementen nachweisen. Die Anwesenheit des Wasserstoffs gibt sich dadurch zu erkennen, dass beim Verbrennen der völlig trockenen Substanz mit Kupferoxyd und unter Ausschluss der Feuchtigkeit der Luft sich Wasser bildet. Den Stickstoffgehalt erkennt man daran, dass beim Glühen des betreffenden Körpers mit metallischem Natrium Cyannatrium entsteht, das durch Behandeln mit einer Eisenoxydul- und Eisenoxydsalzlösung in Berlinerblau übergeführt und hieran erkannt werden kann. Um die Halogene in einer kohlenstoffhaltigen Verbindung nachzuweisen, glüht man letztere mit reinem Aetzkalk, löst nach dem Erkalten in reiner chlorfreier Salpetersäure auf, und weist in der von dem ausgeschiedenen Kohlenstoff abfiltrirten Lösung das Halogen durch Fällung mit Silbernitrat nach. Zum Nachweis des Schwefels glüht man mit metallischem Natrium und versucht etwa dabei entstandenes Schwefelnatrium durch Nitroprussidnatrium (violette Färbung) nachzuweisen; und um endlich andere Elemente, z. B. Metalle in einer kohlenstoffhaltigen Verbindung nachzuweisen, zerstört man sie zuvor durch Glühen, und stellt darauf nach den in der unorganischen Analyse gebräuchlichen Methoden die Anwesenheit der einzelnen Elemente fest.

b) Quantitative Elementaranalyse.

Die quantitative Bestimmung des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs in einer kohlenstoffhaltigen Verbindung geschieht gleichzeitig durch Verbrennen des betreffenden Körpers mit Kupferoxyd, oder wenn die Substanz auch Halogene, Schwefel oder Phosphor enthält, mit Bleichromat in einem Rohre von böhmischem Glase, das auf der einen Seite mit einem Sauerstoffgasometer, auf der anderen Seite mit Absorptionsapparaten für Wasser und Kohlensäure verbunden wird. Beim Erhitzen, zuletzt im Sauerstoffstrom, wird der gesammte Kohlenstoff zu Kohlensäureanhydrid, der Wasserstoff aber zu Wasser verbrannt. Hat man nun vor Beginn der Verbrennung die Absorptionsapparate für Wasser und Kohlensäure gewogen, und wägt sie nach der Verbrennung wieder, so lässt sich aus der Gewichtszunahme dieser Apparate der Gehalt an Kohlenstoff und an Wasserstoff berechnen.

Zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffs kann man gleichfalls die Substanz in einem böhmischen Glasrohr, unter völligem Ausschluss der Luft, bei Gegenwart von Kupferoxyd verbrennen. Der in der Verbindung enthaltene Stickstoff wird dabei in freiem Zustande ausgeschieden und kann in einem Eudiometer über Kalilauge aufgefangen werden. Aus dem gefundenen Volumen an Stickstoff berechnet sich dann der Gehalt an diesem Elemente. Oder

man zerstört die kohlenstoffhaltige Substanz durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure und einem Oxydationsmittel (Kaliumpermanganat, Quecksilberoxyd) vollständig, während der Stickstoff hierbei als Ammoniak von der Schwefelsäure gebunden wird. Nach beendigter Umsetzung verdünnt man vorsichtig mit Wasser, macht die Lösung alkalisch und destillirt das freiwerdende Ammoniak in einem geeigneten Apparate ab, um es darauf auf volumetrischem Wege durch eine Normalsäure zu bestimmen.

Um die Halogene oder den Schwefel in einer kohlenstoffhaltigen Verbindung zu bestimmen, oxydirt man die letztere durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure in zugeschmolzenen Röhren vollständig. Dabei werden die Halogene in Halogenwasserstoffsäuren, der Schwefel aber in Schwefelsäure übergeführt. Die Bestimmung dieser Verbindungen geschieht nach beendigter Umsetzung wie sonst auch, die der Halogenwasserstoffsäuren durch Ausfällung mittelst Silbernitrat, die der Schwefelsäure aber durch Fällung als schwefelsaures Barium.

Nur der Sauerstoffgehalt einer kohlenstoffhaltigen Verbindung lässt sich nicht unmittelbar bestimmen, sondern nur nach der Ermittelung aller anderen Bestandtheile aus der Differenz feststellen.

Nachdem auf diese Weise die (procentische) Zusammensetzung einer kohlenstoffhaltigen Verbindung ermittelt worden ist, bleibt es noch übrig, um die Molecularformel der Verbindung aufstellen zu können, die Moleculargrösse derselben zu ermitteln, zu deren Feststellung eine Reihe von speciellen Methoden dient (s. Moleculargewichtsbestimmung S. 30).

Schliesslich kann man durch Untersuchung des chemischen Verhaltens der Verbindung noch weitere Anhaltepunkte zur Beurtheilung der chemischen Natur des betreffenden Körpers gewinnen, um z. B. festzustellen, ob eine Säure, eine Base, ein Alkohol, ein Phenol u. s. w. vorliegt.

4. Die Gasanalyse.

Die besonderen Eigenschaften der gasförmigen Körper bedingen es, dass die zur Analyse der festen oder tropfbar flüssigen Körper dienenden Methoden auf sie keine Anwendung finden können. Während man nicht nur bei gewichtsanalytischen, sondern auch bei maassanalytischen Bestimmungen wenigstens die zu analysirenden Körper abwägen muss, werden die Gase bei ihren Bestimmungen ausschliesslich gemessen, und auf Grund der Messungen ihrer Volumina die Berechnungen der Analysen angestellt.

Bei diesen Messungen der Gase ist vor Allem Rücksicht darauf zu nehmen, dass nur solche Gase mit einander verglichen werden können, welche unter den gleichen äusseren Bedingungen der Temperatur und des Druckes stehen. Die bei beliebigen anderen Temperaturen oder unter einem beliebigen anderen Drucke gemessenen Volumina müssen daher stets auf normale Temperatur, d. h. 0^0 und auf normalen Druck, d. h. den Druck einer Quecksilbersäule von 760 *mm* Höhe reducirt werden.

Die bei der qualitativen Analyse der Gase zu berücksichtigenden Eigenschaften: Farbe, Geruch, Brennbarkeit oder Vermögen die Verbrennung zu unterhalten, sind bereits früher erwähnt worden.

Bei der quantitativen Bestimmung der Gase verfährt man im Allgemeinen so, dass man, wenn ein Gasgemisch vorliegt, wie dies meistens der Fall ist, einen Bestandtheil dieses Gemisches nach dem andern in eine Verbindung von anderem Aggregatzustande überführt. Dabei tritt eine Volumenverminderung ein, und aus dieser ergibt sich dann unmittelbar oder mittelbar die Raummenge des gesuchten Bestandtheiles. Eine solche theilweise Entfernung der Bestandtheile eines Gasgemisches lässt sich dadurch erreichen, dass man entweder einzelne Theile des Gemisches durch geeignete Absorptionsmittel fortnimmt. So dient z. B. zur Absorption der Kohlensäure Aetzkali, zur Absorption

des Sauerstoffs Phosphor u. s. w. Oder man sucht einen Theil des Gases, z. B. den Wasserstoff, nach zuvoriger Beimengung eines abgemessenen Volumens von Sauerstoff, unter der Einwirkung des elektrischen Funkens zu verbrennen. Der Wasserstoff wird dabei zu Wasser verbrannt, das in tropfbar flüssigem Zustande ausgeschieden wird. Es tritt hierbei also eine Volumenverminderung ein, aus deren Grösse sich die Menge des Wasserstoffs, welche $^2/_3$ der gesammten Volumenverminderung ausmacht, berechnen lässt.

Endlich kann man auch so verfahren, dass man einzelne Bestandtheile des Gasgemisches, z. B. Kohlenwasserstoffe, nach zuvoriger Beimengung von Sauerstoff verbrennt, und nach der durch den elektrischen Funken bewirkten Verbrennung die hierbei entstandene Kohlensäure durch Kalilauge absorbirt.

Der einzige gasförmige Körper, welcher sich nach keiner der angeführten Methoden absorbiren lässt, ist der Stickstoff. Dieser bleibt daher nach vorheriger Absorption aller anderen gasförmigen Bestandtheile unabsorbirt zurück, und kann schliesslich gleichfalls gemessen werden.

Literatur: 1. Zur qualitativen und quantitativen Gewichtsanalyse: Fresenius, Anleitung zur qualit. chem. Analyse; und derselbe, dgl. zur quantit. chem. Analyse. Braunschweig. — Classen, Handbuch der qualit. chem. Analyse; u. ders. dgl. der quantitativen chem. Analyse, Stuttgart. — Medicus, Kurze Anleitung zur qualit. Analyse; u. ders., dgl. zur Gewichtsanalyse. Tübingen. — v. Buchka, Lehrbuch der analyt. Chem., Qualit. u. quantit. Analyse. Leipzig und Wien. — Classen, Quantitative chem. Analyse durch Elektrolyse. Berlin.

2. Zur Maassanalyse: Mohr, Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrirmethode. Braunschweig. — Medicus, Kurze Anleitung zur Maassanalyse, Tübingen.

3. Zur Elementaranalyse: Vortmann, Anleitung zur chemischen Analyse organischer Stoffe. Leipzig und Wien.

4. Zur Gasanalyse: Bunsen, Gasometrische Methoden. Braunschweig. — Hempel, Gasanalytische Methoden. Braunschweig. — Winkler, Lehrbuch der technischen Gasanalyse.

K. v. BUCHKA.

Anilide. Von dem Anilin leiten sich durch Ersatz eines oder beider Wasserstoffatome der Amidgruppen zwei Reihen von Derivaten ab, je nachdem die eintretende Gruppe ein Alkohol- oder ein Säureradical ist. Im ersten Falle entstehen Körper basischer Natur wie Methyl-, Dimethyl-, Aethylaniline oder phenylirte Aniline wie Di- und Triphenylamin. Im zweiten Falle entstehen die sogenannten Säureanilide.

Die Alkylderivate entstehen durch Einwirkung der Alkylbromide oder--Jodide auf Anilin, meist schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Die methylirten Aniline werden in der Technik zur Darstellung von Anilinfarben angewandt.

Methylanilin, $C_6H_5NCH_3$, bildet eine bei 190—191° siedende, anilinähnlich riechende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 0,976 bei 15°.

Dimethylanilin, $C_6H_5N(CH_3)_2$, stellt ein bei 192° siedendes Oel, das bei +5° erstarrt, dar; specifisches Gewicht 0·955.

Diphenylanilin, $(C_6H_5)_2NH$, entsteht durch trockene Destillation von Triphenylrosanilin und wird durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Anilin auf 240° gewonnen:

$$C_6H_5NH_2 . HCl + C_6H_5NH_2 = (C_6H_5)_2NH + NH_4Cl.$$

Es ist ein angenehm riechender krystallinischer Körper, der bei 54° schmilzt und bei 310° siedet. In Wasser ist es nahezu unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Es stellt eine nur schwache Base dar, deren Salze bereits durch Wasser zerlegt werden. Das Diphenylamin dient als höchst empfindliches Reagens auf Salpetersäure, sowie zur Darstellung verschiedener Farbstoffe.

Triphenylamin, $(C_6H_5)_3N$, entsteht durch Erhitzen von Natriumdiphenylamin mit Brombenzol. Es krystallisirt aus Aether in grossen Tafeln, schmilzt bei 127° und destillirt unzersetzt. Mit Säuren bildet es keine Salze.

Säureanilide.

Als Säure-Anilide bezeichnet man Anilinderivate, in denen der Wasserstoff der Amidgruppe durch Säureradicale ersetzt ist. Letztere Verbindungen entstehen durch Einwirkung von Säurechloriden oder Säureanhydriden auf Anilin, sowie durch Erhitzen der Anilinsalze organischer Säuren:

$$C_6H_5NH_3OCOCH_3 = C_6H_5NHCOCH_3 + H_2O.$$

Sie zeichnen sich durch eine gewisse Beständigkeit aus: sie sind meist unzersetzt destillirbar und können direct chlorirt, bromirt und nitrirt werden.

Durch Erwärmen mit Alkalien oder durch Erhitzen mit Säuren werden die Anilide wieder in ihre Componenten gespalten. Die secundären Anilide bilden, ebenso wie die secundären Alkylamine, durch Einwirkung von salpetriger Säure Nitrosoaminderivate:

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_3O\end{matrix}\!\!>NH + NO_2H = \begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_3O\end{matrix}\!\!>N{-}NO + H_2O.$$

Formanilid, C_6H_5NHCHO, entsteht beim Erwärmen von Anilin mit Ameisensäure, oder beim raschen Erhitzen mit Oxalsäure:

$$C_6H_5NH_2 + C_2O_4H_2 = C_6H_5NHCHO + CO_2 + H_2O.$$

Es bildet in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Prismen, schmilzt bei 46°.

Acetanilid, $C_6H_5NHC_2H_3O$, (Antifebrin), wird durch mehrstündiges Kochen gleicher Molecüle Anilin und Eisessig am Rückflusskühler gewonnen; die erstarrte feste Masse wird dann destillirt, oder man giesst die noch warme Masse in viel Wasser und krystallisirt das ausgeschiedene Acetanilid aus verdünntem Alkohol um.

Das Acetanilid bildet farblose, glänzende, geruchlose Blättchen, oder rhombische Tafeln von schwach brennendem Geschmack, die bei 112—113° schmelzen. Es siedet ohne Zersetzung bei 295°, löst sich in etwa 190 Theilen kalten und etwa 18 Theilen siedenden Wassers zu einer neutral reagirenden Flüssigkeit. In Alkohol, Aether und Chloroform ist es leicht löslich. Durch Kochen mit Kalilauge und mit Salzsäure wird das Acetanilid in Anilin und Essigsäure gespalten. — Es wird in der Medicin unter dem Namen Antifebrin als Fiebermittel angewandt.

Durch Einwirkung von Brom auf Acetanilid entsteht das **Bromacetanilid** (Antisepsin), $C_6H_4Br.NH.C_2H_3O.(Br:C_2H_3O = 1:4)$. Die Reaction wird in Eisessiglösung ausgeführt. Das Bromacetanilid krystallisirt aus Alkohol in monoklinen, bei 165,4° schmelzenden Prismen.

Methylacetanilid, $C_6H_5N(CH_3)C_2H_3O$, (Exalgin), wird durch Erhitzen von Methylanilin mit Acetylchlorid dargestellt. Es bildet farblose, bei 99·5° schmelzende Prismen vom Siedepunkt 245°. Das Exalgin ist in seinem Verhalten dem Acetanilid ähnlich und soll als Mittel gegen Kopfschmerzen verwendet werden. Es löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser und Alkohol.

p-Aethoxyacetanilid, $C_6H_4<\begin{matrix}OC_2H_5\\NH(C_2H_3O)\end{matrix}$ (1·4), (Phenacetin). Unter dem letzteren Namen findet ein Abkömmling des Paranitrophenols als Antipyreticum und Antineuralgicum ausgedehnte arzneiliche Verwendung.

Zur Darstellung des Phenacetins wird Paranitrophenol, $C_6H_4(NO_2)OH$, zunächst durch Behandlung mit der berechneten Menge Aetznatron in das Natronsalz, $C_6H_4(NO_2)ONa$, übergeführt, dieses durch Einwirkung von Jodäthyl in den Aethyläther, $C_6H_4(NO_2)OC_2H_5$, verwandelt und letzterer zu Paraamidophenetol, $C_6H_4(NH_2)OC_2H_5$, reducirt. Aus dieser Verbindung wird schliesslich durch Kochen mit Eisessig das Acetylderivat, das Phenacetin, $C_6H_4(NHC_2H_3O)OC_2H_5$ gewonnen. — Es bildet weisse, glänzende Blättchen, welche vollkommen geruch- und geschmacklos sind und schmilzt bei 135°. In kaltem Wasser ist

es nur sehr wenig löslich, etwas leichter löst es sich in siedendem Wasser und in Glycerin. In Alkohol ist es leicht löslich.

Methacetin, $C_6H_4<^{OCH_3}_{NHC_2H_3O}$ (1·4), als Ersatz für Phenacetin empfohlen, bildet ein farbloses, oder schwach röthliches, bei 127° schmelzendes, krystallinisches Pulver, welches ziemlich leicht in Wasser und in Alkohol löslich ist.

Die Darstellungsweise entspricht der des Phenacetins.

Phenocoll, $C_6H_4<^{OC_2H_5}_{NH(COCH_2NH_2)}$, Glycocoll-Phenetidin. Das Phenocoll verdankt seine Entdeckung dem Bestreben der chemischen Fabrik von E. Schering in Berlin, ein Derivat des Phenacetins ausfindig zu machen, welches unter Wahrung der guten Eigenschaften desselben leichter löslich sei. Dies wurde erreicht durch Einführung einer NH_2-Gruppe in die Seitenkette des Phenacetins, welche das letztere zur Salzbildung befähigt:

$C_6H_4<^{OC_2H_5}_{NH_2}$	$C_6H_4<^{OC_2H_5}_{NH(COCH_3)}$	$C_6H_4<^{OC_2H_5}_{NH(COCH_2NH_2)}$
Phenetidin.	Acet- Phenetidin (Phenacetin).	Glycocoll-Phenetidin (Phenocoll).

Demnach ist das Phenocoll aufzufassen entweder als in dem Säureradical amidirtes Phenacetin oder als Phenetidin, in welches der Rest des Glycocolls eingeführt ist.

Zur Darstellung lässt man Chloracetylchlorid auf p-Phenetidin einwirken und führt das gebildete Oxyäthyl-Monochloracetanilid durch Ammoniak in Phenocoll über:

$$a)\ C_6H_4<^{OC_2H_5}_{NH_2} + ClOCCH_2Cl = HCl + C_6H_4<^{OC_2H_5}_{NH(COCH_2Cl)}$$

$$b)\ C_6H_4<^{OC_2H_5}_{NH(COCH_2Cl)} + NH_3 = HCl + C_6H_4<^{OC_2H_5}_{NH(COCH_2NH_2)}.$$

Das Chlorhydrat bildet ein weisses, mikrokrystallinisches Pulver, das in 16 Theilen Wasser mit neutraler Reaction löslich ist. Aus dieser Lösung scheidet Natronlauge die freie Base in Form feiner, verfilzter Nadeln ab, die bei 95° schmelzen. Die freie Base ist in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem dagegen sehr schwer löslich. Alkohol löst sie ziemlich leicht, Aether, Chloroform, Benzol aber nur schwer.

Das Chlorhydrat wird als Antipyreticum, Antineuralgicum und Antirheumaticum in der Medicin verwendet. Es ist kein Blutgift. Bei fieberhaften Erkrankungen (Pneumonie, Typhus, Phthisis), ferner bei Gelenkrheumatismus wurde es mit befriedigendem Erfolg angewandt.

Phenocollum carbonicum. $[C_6H_4(OC_2H_5)NHCOCH_2NH_2]_2CO_3$, ist ein farbloses, nahezu geschmackloses, in Wasser schwer lösliches, aus Krystallblättchen bestehendes lockeres Pulver.

Phenocollum aceticum, $[C_6H_4(OC_2H_5)NHCOCH_2NH_2]C_2H_3O$. Lockere, aus filzigen Nadeln bestehende Krystallaggregate, die in 3—4 Theilen Wasser löslich sind.

Phenocollum salicylicum, Salocoll, $C_6H_4(OC_2H_5)NHCOCH_2NH_2 . C_7H_6O_3$, krystallisirt aus heissem Wasser, in dem es leicht löslich ist, in langen Nadeln. Die wässerige Lösung reagirt neutral und schmeckt süss.

Gallanol, Gallussäureanilid, $C_6H_2(OH)_3 - CONHC_6H_5$. Unter dem Namen Gallanol empfahl Cazeneuve 1893 das Anilid der Gallussäure zur medizinischen Verwendung. Zur Darstellung erhitzt man Gallussäure mit überschüssigem Anilin eine Stunde auf 150°, behandelt die Reactionsmasse mit Wasser, das durch Salzsäure schwach angesäuert ist, und krystallisirt das erhaltene Product mehrfach aus wasserhaltigem Alkohol um. — Das Gallanol bildet weisse Krystallblättchen, welche bei 100° 2 Molecüle Krystallwasser verlieren. Es schmilzt bei 205°, und löst sich sehr wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether.

Es wird an Stelle von Pyrogallol bei Hautkrankheiten verwendet. Es soll nicht reizen und ungiftig sein.

AD. KREUTZ.

Antimon oder Stibium. Atomgewicht 119·6 = Sb, ähnelt in seinem Verhalten ganz dem Arsen.

Vorkommen. Selten gediegen, meist als Antimonglanz oder Grauspiessglanzerz, Sb_2S_3. Ferner in Nickel-, Kupfer-, Blei- und Silbererzen ebenfalls mit Schwefel verbunden (siehe Sulfosalze des Antimons), gebunden an Sauerstoff als Weissspiessglanzerz, Sb_2O_3, etc.

Darstellung. Aus den Schwefelverbindungen durch Erhitzen derselben mit Eisen, z. B.: $Sb_2S_3 + 3Fe = 3FeS + 2Sb$, oder durch Rösten derselben bei Luftzutritt, wobei der Schwefel zu Schwefeldioxyd verbrennt und Antimontrioxyd hinterbleibt: $Sb_2S_3 + 9O = Sb_2O_3 + 3SO_2$. Das Antimontrioxyd wird durch Glühen mit Kohle zu Metall reducirt: $Sb_2O_3 + 3C = 2Sb + 3CO$.

Eigenschaften. Bläulichweisses, glänzendes, sehr sprödes Metall vom spec. Gewicht 6·7, welches wie Arsen in Rhomboëdern krystallisirt. Es schmilzt bei 430°, destillirt bei Weissgluthitze, verändert sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht, verbrennt beim Erhitzen mit bläulicher Flamme unter Bildung eines weisslichen, geruchlosen Rauches zu Antimontrioxyd, Sb_2O_3. Wie Phosphor und Arsen verbindet es sich direct mit den Halogenen, im gepulverten Zustande entzündet es sich im Chlorgase. In verdünnter Schwefel- und Salzsäure ist es nahezu unlöslich; heisse concentrirte Schwefelsäure löst es unter Entwickelung von Schwefeldioxyd zu Antimonsulfat:

$$2Sb + 6H_2SO_4 = Sb_2(SO_4)_3 + 3SO_2 + 6H_2O;$$

Salpetersäure oxydirt es je nach ihrer Concentration zu Antimontrioxyd oder Metaantimonsäure ohne es zu lösen; Königswasser löst es je nach der Dauer der Einwirkung zu Antimontrichlorid oder Antimonpentachlorid.

Legirungen. Zu erwähnen ist das Lettermetall, aus 1 Theil Antimon und 4 Theile Blei, ferner das Britanniametall aus 1 Theil Antimon und 6 Theile Zinn bestehend.

Verbindungen mit Wasserstoff.

Antimonwasserstoff, SbH_3, die einzige bekannte Verbindung, wird analog wie Arsenwasserstoff, AsH_3 durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf eine Legirung von Antimon und Zink erhalten.

Er ist ein farbloses, eigenthümlich riechendes Gas, brennt angezündet mit grünlich weisser Flamme unter Entwickelung weisser Dämpfe von Antimonoxyd und liefert auf Porzellan, welches man in die Flamme hält, einen schwarzen Antimonfleck. Ebenso wird er gleich dem Arsenwasserstoff durch gelinde Glühhitze zerlegt, gibt also beim Durchleiten durch eine erhitzte Röhre einen schwarzen Antimonspiegel. Durch Silberlösung geleitet erzeugt er einen schwarzen Niederschlag von Antimonsilber. Trotz der grossen Aehnlichkeit des Antimonwasserstoffs mit dem Arsenwasserstoff sind beide Gase leicht von einander zu unterscheiden, da die aus ihnen erhaltenen Flecke, resp. Spiegel von metallischem Antimon und Arsen charakteristische Unterschiede bieten. Der Arsenspiegel ist stark glänzend, schwarzbraun und gegen ein Stück weisses Papier gehalten, wo er nicht zu dick, vollkommen durchscheinend braun. Der Antimonspiegel ist zunächst der erhitzten Stelle, wo er theilweise zu Kügelchen schmilzt, fast silberweiss, entfernter von der Flamme fast schwarz, auch bildet er in den dünnsten Lagen keinen zusammenhängenden glänzenden, braun erscheinenden Ueberzug in der Röhre, sondern es erscheint die Röhre dadurch nur wie durch einen braunschwarzen Staub getrübt. Der Arsenspiegel verflüchtigt sich im Wasserstoffstrom bereits durch gelindes Erhitzen, und es entweicht dabei so viel Arsen, dass dasselbe den charakteristischen Arsengeruch verbreitet. Wird das Gas angezündet, so färbt sich die Flamme bläulichweiss und gibt Flecke auf Porzellan. Der Antimonspiegel erfordert zur Verflüchtigung höherer Temperatur, und man erhält während der Verflüchtigung nur bei sehr lebhafter Gasentwickelung Antimonflecke auf Porzellan.

Die Arsenflecke werden beim Betupfen mit einer chlorfreien Lösung von unterchlorigsaurem Natrium sogleich aufgelöst, während die Lösung auf die Antimonflecke nicht einwirkt. Bringt man auf den Arsenfleck einen Tropfen von gelbem Schwefelammonium und erwärmt gelinde, so löst sich derselbe auf. Lässt man den Tropfen eintrocknen, so bleibt ein rein gelber Rückstand von Schwefelarsen. Betupft man das Schwefelarsen mit einem Tropfen Salzsäure, so löst es sich nicht. Ein Antimonfleck löst sich ebenfalls in Schwefelammonium und hinterlässt nach dem Abdunsten desselben orangerothes Schwefelantimon, das sich sehr leicht in Salzsäure löst.

Verbindungen mit den Halogenen.

Dieselben entsprechen durchaus denen des Phosphors. Durch Wasser werden sie ebenfalls zersetzt unter Bildung von Salzsäure und Sauerstoffsäuren des Antimons.

Antimonchlorür, Dreifach-Chlorantimon, $SbCl_3$, ist eine farblose, blätterige krystallinische, butterartige Masse (Antimonbutter, *Butyrum Antimonii*), welche bei 72° schmilzt und bei 216° siedet, an feuchter Luft zerfliesst. In wenig Wasser, wie auch in mit Salzsäure angesäuertem Wasser löst es sich unverändert. Die Lösung in Salzsäure war als *Liquor Stibii chlorati* officinell; durch viel Wasser wird es zersetzt unter Abscheidung eines weissen Oxychlorürs, des sogenannten Algarothpulvers, das je nach den Bedingungen seiner Bereitung von wechselnder Zusammensetzung ist, im wesentlichen aber die Formel SbOCl besitzt: $SbCl_3 + HOH = SbOCl + 2\,HCl$.

Antimonchlorid, Antimonpentachlorid, $SbCl_5$, ist eine gelbliche, rauchende, in der Kälte krystallisirende Flüssigkeit, welche durch Wasser in Salzsäure und Pyroantimonsäure, $H_4Sb_2O_7$, zerlegt wird.

Verbindungen mit Sauerstoff.

Antimontrioxyd, Antimonigsäureanhydrid, Sb_2O_3, findet sich als Weissspiessglanzerz oder Antimonblüthe in weissen rhombischen Krystallen, als Senarmontit in regulären Octaëdern (Isomorphie mit den beiden Formen des Arsentrioxyds). Es bildet sich beim Verbrennen des Antimons oder beim Behandeln desselben mit verdünnter Salpetersäure, ferner beim vorsichtigen Erhitzen der metantimonigen Säure. Es ist ein weisses, krystallinisches Pulver, bei Luftabschluss schmelzbar und sublimirbar (siehe Antimontetroxyd), gegen Säuren und Alkalien sich wie metantimonige Säure verhaltend.

Antimonige Säure, H_3SbO_3, ist ziemlich unbeständig und wird aus Brechweinstein durch verdünnte Schwefelsäure als weisser Niederschlag erhalten, welcher sich wie $HSbO_2$ verhält.

Metantimonige Säure, $HSbO_2$, entsteht durch Wasseraustritt aus H_3SbO_3, sowie als weisser Niederschlag beim Versetzen von Antimontrichloridlösung mit Alkalihydrat oder Alkalicarbonat:

$$2\,SbCl_3 + 3\,Na_2CO_3 + H_2O = 2\,HSbO_2 + 6\,NaCl + 3\,CO_2.$$

In überschüssigen Alkalihydraten löst sie sich zu metantimonigsauren Salzen, z. B. $NaSbO_2$, auf; die Lösungen zerfallen aber beim Abdampfen unter Abscheidung von Sb_2O_3. Metantimonige Säure verhält sich gegen starke Säuren wie eine Base; sie löst sich in Salzsäure zu $SbCl_3$, in Schwefelsäure zu $Sb_2(SO_4)_3$, in Salpetersäure ist sie unlöslich.

Auch durch Abspaltung des Hydroxyls kann sie als die einwerthige Gruppe SbO, Antimonyl genannt, den Wasserstoff von Säuren unter Salzbildung ersetzen, z. B. im Brechweinstein, $C_4H_4K(SbO)O_6$. (Siehe unten.)

Antimonpentoxyd, Antimonsäureanhydrid, Sb_2O_5, erhält man beim vorsichtigen Erhitzen der Antimonsäuren als unschmelzbares, amorphes, citronengelbes Pulver, unlöslich in Wasser und Salpetersäure, löslich in Salzsäure und in Aetzalkalien: $2\,HSbO_3 = Sb_2O_5 + H_2O$; $H_4Sb_2O_7 = Sb_2O_5 + 2\,H_2O$

Metaantimonsäure, $HSbO_3$, bildet ein weisses, in Ammoniak und Wasser kaum, in Salzsäure schwer, in Alkalien leichter lösliches Pulver, das Lackmus röthet. Beim schwachen Glühen geht sie in Sb_2O_5 über. Sie ist eine schwache, einbasische Säure, deren Salze, selbst die der Alkalien, meist in Wasser schwer löslich, resp. unlöslich sind und selbst von schwachen Säuren leicht zersetzt werden. Ihr Bleisalz ist wesentlicher Bestandtheil des unter dem Namen Neapelgelb bekannten Farbstoffes. Erhalten wird sie beim anhaltenden Erwärmen von Antimon mit conc. Salpetersäure, sowie beim Glühen von Antimon mit Salpeter und Digeriren des entstandenen antimonsauren Kaliums mit Salpetersäure.

Pyroantimonsäure, $H_4Sb_2O_7$, ist ebenfalls ein weisses Pulver, das sich aber leichter in Wasser und in Säuren, auch in Ammoniak löst. Sie ist unbeständig und geht bald in die Metaantimonsäure über. Schwach geglüht liefert sie ebenfalls Sb_2O_5. Erhalten wird sie beim Versetzen von Antimonpentachlorid mit viel Wasser, wobei sie sich als weisser Niederschlag abscheidet: $2\,SbCl_5 + 7\,H_2O = H_4Sb_2O_7 + 10\,HCl$.

Antimontetraoxyd, Sb_2O_4, ist ein weisses, unschmelzbares, nicht flüchtiges Pulver, in Wasser fast unlöslich, in Säuren wenig löslich, beim Schmelzen mit Aetzkali oder kohlensaurem Kalium pyroantimonsaures Kalium und Antimonoxyd liefernd. Man betrachtet diese Verbindung als metaantimonsaures Antimonyl $(SbO)SbO_3$ (siehe oben).

Erhalten wird sie beim Glühen aller Antimonoxyde an der Luft.

Verbindungen mit Schwefel.

Antimontrisulfid, Sb_2S_3, findet sich in grauen, strahlig krystallinischen Massen als Grauspiessglanzerz oder Antimonglanz und bildet, durch Ausschmelzen von der Gangart befreit, das Stibium sulfuratum nigrum oder Antimonium crudum der Apotheker. Es ist auch ein Bestandtheil der Fahlerze, Rothgültigerze und Bournonite (siehe unten), ist leicht schmelzbar und bei hoher Temperatur flüchtig.

Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Antimonchloridlösung erhält man amorphes, orangerothes Antimontrisulfid, löslich in Alkalisulfiden, beim Glühen unter Luftabschluss ebenfalls grau und krystallinisch werdend.

Antimonoxysulfid, Sb_2O_2S, findet sich als Rothspiessglanzerz und entsteht auch beim Rösten von Grauspiessglanzerz bei ungenügendem Luftzutritt als braunrothe, glasartige Masse, sogenanntes Spiessglanzglas (Antimonglas).

Ein Gemenge von Antimontrisulfid und Antimontrioxyd war als Kermes minerale officinell.

Antimonpentasulfid, Goldschwefel, Sb_2S_5 (Stibium sulfuratum aurantiacum, Sulfur auratum Antimonii), wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung des Antimonpentachlorids erhalten:

$$2\,SbCl_5 + 5\,H_2S = Sb_2S_5 + 10\,HCl,$$

oder durch Zersetzen von Natriumsulfantimonat, Na_3SbS_4 (siehe unten) mit Säuren. Orangerothes Pulver, geruchlos, unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Alkalisulfiden, beim Erhitzen in $Sb_2S_3 + S_2$ zerfallend.

Sulfosäuren und Sulfosalze des Antimons. Ebenso wie die Sulfide des Arsens bilden die des Antimons mit anderen Metallsulfiden Verbindungen, welche sich ableiten von der im freien Zustande unbekannten

Sulfantimonigen Säure, H_3SbS_3, und der

Sulfantimonsäure, H_3SbS_4. Salze dieser Säuren erhält man wie die entsprechenden des Arsens. Natriumsulfantimonat, $Na_3SbO_4 + 9\,H_2O$, SCHLIPPE'sches Salz, durch Kochen von Antimontrisulfid, Natronlauge und Schwefel erhalten, bildet gelbe, in Wasser lösliche Tetraëder. Nachstehende Mineralien sind ebenfalls als Antimonsulfosalze zu betrachten:

Rothgültigerz, $\overset{I}{Ag_3}SbS_3$, Bournonit, $(\overset{II}{Pb}\overset{I}{Cu})SbS_3$, Fahlerze, $\overset{II}{M_4}Sb_2S_7$, wobei $\overset{II}{M}$ vorwaltend = $\overset{I}{Cu_2}$, theilweise = $\overset{I}{Ag_2}$, $\overset{II}{Fe}$, $\overset{II}{Zn}$, $\overset{II}{Hg}$, z. B. $(\overset{I}{Cu_2})_3(\overset{I}{Ag_2})Sb_2S_7$.

Verbindungen mit organischen Körpern.

Stibine und **Stiboniumbasen** entsprechen vollkommen den Arsinen und Arsoniumbasen (s. b. Arsen).

Trimethylstibin, $(CH_3)_3Sb$, erhalten durch Einwirkung von Antimonkalium, K_3Sb, auf Jodmethyl bildet eine farblose, bei 86° siedende Flüssigkeit. Es vereinigt sich mit Methyljodid zu

Tetramethylstiboniumjodid, $(CH_3)_4SbJ$, harte Krystallmasse, welche mit feuchtem Silberoxyd

Tetramethylstiboniumhydroxyd, $(CH_3)_4SbOH$, liefern. Weisse, zerfliessliche stark basische Krystallmasse.

Trimethylstibinjodid, $(CH_3)_3SbJ_3$, wird durch Digestion von Jodmethyl mit Antimon dargestellt.

Weinsaures Antimonylkalium, Brechweinstein, Tartarus stibiatus, Tartarus emeticus, Stibium-Kalio-tartaricum, $C_4H_4K(SbO)O_6 + \frac{1}{2}H_2O$, wird durch Kochen von Antimonoxyd mit saurem weinsaurem Kalium (Weinstein) und Abdampfen zur Krystallisation erhalten und bildet weisse, allmälig verwitternde Krystalle, löslich in 17 Theilen Wasser zu einer schwachsauren, unangenehm metallisch schmeckenden Flüssigkeit, unlöslich in Weingeist.

Erkennung der Antimonverbindungen.

a) Durch den beim Verbrennen des Antimonwasserstoffgases (siehe dieses) entstehenden Antimonspiegel.

b) Die löslichen Salze geben mit Wasser weisse Niederschläge von basischem Salze, welche in Weinsäure (Unterschied von den Witmutsalzen) löslich sind.

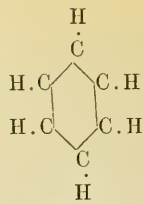
c) Aus den Lösungen der Antimonverbindungen wird, nach dem Ansäuern mit Salzsäure, durch Schwefelwasserstoff orangerothes Antimontrisulfid gefällt, welches sich in Ammoniumsulfid löst und aus dieser Lösung durch Säuren als Antimonpentasulfid ausgeschieden wird.

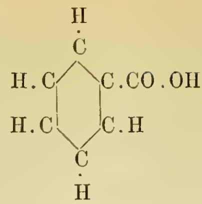
d) Bringt man eine Spur der zu prüfenden Substanz auf Platinblech mit einem Zinkstückchen und etwas Salzsäure zusammen, so entsteht auf dem Platinblech ein schwarzer Fleck von Antimonmetall, welcher so fest haftet, dass er sich durch Wasser nicht abspülen lässt. C. ARNOLD.

Aromatische Säuren. Als aromatische Säuren bezeichnet man den Theil der organischen Säuren, in denen neben dem Carboxyl, als der die eigentlich sauren Eigenschaften der organischen Verbindungen überhaupt bedingenden Gruppe, noch ein oder mehrere ringförmige Atomcomplexe vorhanden sind.

In ihrem allgemeinen Verhalten entsprechen sie durchaus den Fettsäuren. Sie sind fast alle fest, und während sie selten in Wasser löslich sind, lösen sie sich leicht in Alkohol und meist sehr leicht in Aether. Auch liefern sie die gleichen Derivate wie die Fettsäuren, soweit dieses zu Folge ihrer Constitution überhaupt möglich ist. Sie liefern also Anhydride, Chloride, Amide, Nitrile u. s. w. Wasserstoffatome können beliebig substituirt werden. Findet die Substitution im Ring „im Kern" statt, so erhält man sehr beständige Verbindungen, während wenn diese Substitution in der Seitenkette statt hat, die Verhältnisse wiederum genau wie bei den Fettsäuren liegen. In den Kern lassen sich natürlich auch Nitrogruppen einführen, die durch Reduction Amidogruppen liefern, welche dann wieder die Darstellung der entsprechenden Azo-, Hydrazo-, Diazo- u. s. w. Säuren ermöglichen.

Benzoësäure. Die Benzoësäure ist die denkbar einfachste Säure dieser Gruppe, indem sie durch den Ersatz eines Wasserstoffatoms des Benzols durch die Carboxylgruppe entsteht:


Benzol.


Benzoësäure.

Die Benzoësäure konnte früher nur aus dem Benzoëharz gewonnen werden, und fand ausschliesslich medicinische Verwendung. Heute dient sie auch indrustriellen Zwecken, und wird hierfür in grossen Mengen synthetisch dargestellt.

Zum Zweck ihrer Gewinnung durch Sublimation aus Siambenzoësäure, einem aus Indien zu uns kommenden Harze, wird dieses langsam auf 170° erhitzt, bei welcher Temperatur die Benzoësäure in den oberen Theil des betreffenden Gefässes sublimirt. Zugleich verflüchtigt sich eine geringe Menge eines Oeles, welches dem so dargestellten Präparat von bräunlicher Farbe, das allein medicinische Anwendung findet, einen vanilleähnlichen Geruch ertheilt.

Verhältnismässig seit kurzer Zeit ist dann Benzoësäure auch fabriksmässig aus dem Harn von Pflanzenfressern dargestellt worden. In diesem findet sie sich nicht als solche, sondern mit Amidoessigsäure gepaart vor:

$$CH_2\left\langle\begin{matrix}NH_2\\COOH\end{matrix}\right. + C_6H_5 . COOH = CH_2\left\langle\begin{matrix}NH . CO . C_6H_5\\COOH\end{matrix}\right. + H_2O.$$

Amidoessigsäure Benzoësäure Hippursäure.

Diese Verbindung erhielt von VAUQUELIN und FOURCROY, die sie aus Pferdeharn darstellten, den Namen Hippursäure. Wie aus der Gleichung ersichtlich, kann sie in ihre Paarlinge, indem sie einmal die Elemente des Wassers aufnimmt, zerfallen. Und dieser Vorgang tritt z. B. beim Faulen des Harnes ein. Zwecks ihrer Gewinnung wird das gefaulte Product mit Kalkmilch versetzt und eingedampft. Schliesslich krystallisirt benzoësaures Calcium aus, aus dem durch Salzsäurezugabe die rohe Benzoësäure in Freiheit gesetzt wird, deren Ueberführung in das reine Product grosse Schwierigkeiten bereitet.

Anmerkung: Die Fabrik von KAUFMANN bei Königsberg verarbeitete einmal 1750000 *kg* Harn von Pferden und Rindern auf diese Art und bekam schliesslich 3500 *kg* reine Säure heraus, was einer Ausbeute von 0·2% entspricht.

Diese Art der Benzoësäuregewinnung kam dadurch sehr bald wieder zum Erliegen, dass man ihre Darstellung aus Toluol, $C_6H_5 . CH_3$, im Grossen aufnahm. Bei dessen nahen Beziehungen zur Benzoësäure:

$$\underset{\text{Toluol}}{C_6H_5 . CH_3} \qquad \underset{\text{Benzoësäure}}{C_6H_5 . COOH}$$

gibt es eine ganze Anzahl von Methoden, nach denen die Säure billiger als auf dem Wege einfacher Oxydation aus dem Kohlenwasserstoff gewonnen werden kann. Man führt z. B. das Toluol durch Chloriren in die Benzotrichlorid $C_6H_5 . CCl_3$ genannte Verbindung über, welche beim Erhitzen mit Wasser unter Druck in Benzoësäure übergeht:

$$2 C_6H_5 . CCl_3 + 4 H_2O = 2 C_6H_5 . COOH + 6 HCl$$

Benzotrichlorid. Wasser. Benzoësäure. Salzsäure.

Die reine Benzoësäure bildet farblose, seidenglänzende Krystalle. Sie schmilzt bei 120°, destillirt bei 250°, sublimirt aber schon viel früher. Ihre Dämpfe reizen zum Husten. Sie gilt als mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, obgleich mit einem Liter Wasser nur 0·5 *g* Säure mitdestilliren. Ein Theil von ihr löst sich in etwa 500 Theilen Wasser, dagegen löst sie sich leicht in Alkohol und Aether.

Von ihren Salzen hat vorübergehend das benzoësaure Natrium, dem eine Zeitlang eine heilende Wirkung bei der Tuberkulose zugeschrieben wurde, eine grössere Rolle in arzneilicher Beziehung gespielt.

Aus einem ganz anderen Grunde findet sich der einwerthige Rest der Benzoësäure, das Benzoyl, C_6H_5 . CO, öfters in synthetisch aufgebauten modernen Heilmitteln. Er lässt sich nämlich fast mühelos an die Stelle von Wasserstoffatomen, die einer Hydroxylgruppe, resp. einer Amid- oder Imidgruppe angehören, bringen. Versuche an Thieren haben nun gezeigt, dass unerwünschte Nebenwirkungen mancher an sich ganz brauchbaren synthetischen Heilmittel nicht mehr auftreten, wenn man etwaige in diesen, in den angegebenen Gruppen vorhandene Wasserstoffatome, durch organische Reste ersetzt. Für diese Zwecke eignet sich also gerade der Benzoylrest sehr, wozu noch kommt, dass die Erfahrung lehrt, dass seine Einführung die Krystallisirbarkeit der Producte sehr zu steigern pflegt, was natürlich ebenfalls recht erwünscht ist. (Vergl. Benzyl- und Benzoylverbindungen).

Durch Ersatz der im Benzolring vorhandenen Wasserstoffatome durch andere Atome oder Atomcomplexe kommen wir, wie erwähnt, zu den substituirten Benzoësäuren. Die bekannteste von diesen ist die Orthooxybenzoësäure, die Salicylsäure.

Aromatische Oxysäuren.

Die aromatischen Oxysäuren, welche das Hydroxyl am Benzolkern gebunden enthalten, vereinigen den Charakter von Säuren und Phenolen und können daher als Phenolsäuren bezeichnet werden. Sie entstehen aus den Benzolcarbonsäuren wie die Phenole aus den Benzolen und zwar durch Umwandlung der Amidosäuren mittelst salpetriger Säure in Diazoverbindungen und Kochen der letzteren mit Wasser, sowie durch Schmelzen der Sulfobenzoësäuren mit Alkalien. Synthetisch entstehen die Oxysäuren durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester oder von CO_2 auf die Natriumsalze der Phenole.

Die Basicität der Oxysäuren wird durch die Anzahl der Carboxyle bedingt, indem bei der Einwirkung von kohlensauren Alkalien nur die Carboxylsalze gebildet werden. Durch Aetzalkalien aber wird auch der Hydroxylwasserstoff ersetzt unter Bildung von basischen Salzen, wie $C_6H_4<^{ONa}_{COONa}$, aus welchen durch CO_2 wieder die neutralen Salze gebildet werden. Aehnlich verhalten sich auch die Aether oder Ester, indem durch Alkalien nur die Carboxylester verseift werden:

$$C_6H_4<^{OCH_3}_{COOCH_3} + KOH = C_6H_4<^{OCH_3}_{COOK} + CH_3OH.$$

Salicylsäure, $C_6H_4<^{OH\ (1)}_{COOH(2)}$, Orthooxybenzoësäure.

Die Salicylsäure wurde im Jahre 1839 von Löwig aus den Blüthen von Spiraea ulmaria isolirt; kurz zuvor war dieselbe von Piria aus Salicylsäurealdehyd durch Schmelzen mit Kali dargestellt worden. Ihre fabrikmässige Darstellung aus Phenol und ihre Bedeutung als Antisepticum lehrte H. Kolbe im Jahre 1874.

Die Salicylsäure findet sich in freiem Zustande in den Blüthen von Spiraea ulmaria und als Methylester im Wintergrünöl. Sie entsteht bei der Oxydation ihres Aldehydes und des Saligenins. Sie wird gebildet beim Schmelzen von Cumarin, Indigo oder Kresol etc. mit Kali u. s. f.

Zur Darstellung nach Kolbe wurde Phenolnatrium in einem Strome von Kohlensäure auf 180—220° erhitzt. Dabei destillirt die Hälfte des Phenols über und es resultirt basisch salicylsaures Natrium:

$$C_6H_5ONa + CO_2 = C_6H_4(OH)COONa$$
$$C_6H_4(OH)COONa + C_6H_5ONa = C_6H_4(ONa)\ COONa + C_6H_5OH.$$

Verwendet man statt Phenolnatrium Phenolkalium, so entsteht bei niedriger Temperatur (150°) auch Salicylsäure, bei höherer Temperatur (220°) aber die isomere p-Oxybenzoësäure.

Zur jetzt gebräuchlichen Darstellung der Salicylsäure nach Schmidt erhitzt man Kohlensäure und Phenolnatrium in geschlossenen Gefässen auf 130°, wobei neutrales. salicylsaures Natron entsteht. Zwischenproduct ist phenolkohlensaures Natron $C_6H_5OCOONa$

Nach diesem Verfahren wird die ganze Menge des angewendeten Phenols in Salicylsäure übergeführt.

Die Salicylsäure krystallisirt aus Wasser in langen, farb- und geruchlosen Nadeln, aus Alkohol und Aether in vierseitigen Prismen. Sie schmilzt bei 156°. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt die Salicylsäure ohne Zersetzung in feinen Nadeln. Auch mit Wasserdämpfen lässt sie sich verflüchtigen. Bei raschem Erhitzen zerfällt sie zum Theil in Phenol und Kohlensäure. Sie löst sich in 13 Theilen kochenden Wassers und in 444 Theilen Wassers von 15° zu einer sauerreagirenden, nicht giftigen, stark antiseptisch wirkenden Flüssigkeit. In Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Aceton ist sie leicht löslich. Der Staub der Salicylsäure bewirkt heftiges Niesen und Reiz zum Husten.

Die Salicylsäure findet, ausser zu arzneilichen Zwecken, wegen ihrer antiseptischen Eigenschaften besonders Verwendung zur Conservirung von Speisen und Getränken, sowie zur Herstellung von Verbandmitteln. Als Antisepticum hat sie vor der Carbolsäure den Vorzug, dass sie geruchlos und in verdünnter Lösung auch nahezu geschmacklos ist, ferner, dass sie keine giftigen Eigenschaften besitzt.

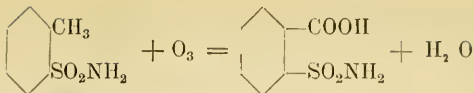
Anissäure, $C_6H_4<^{OCH_3}_{COOH}$, ist der Methylester der p-Oxybenzoësäure und wird durch Behandeln derselben mit Jodmethyl, Kali und Methylalkohol und Verseifung des zunächst gebildeten Dimethylesters dargestellt. Entsteht auch durch Oxydation des Anisöles. Die Anissäure bildet ein farbloses Krystallpulver. In siedendem Wasser ist sie ziemlich leicht, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Die gesättigte, wässerige Lösung reagirt deutlich sauer, gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. Sie schmilzt bei 184° und siedet bei 275—280°. Sie wirkt ähnlich der Salicylsäure und zwar äusserlich antiseptisch, innerlich antithermisch und antirheumatisch, dabei fehlen ihr aber die ätzenden Eigenschaften der Salicylsäure.

Ausser den Oxysäuren ist noch ein Amidoderivat der Benzoësäure die Orthoamidobenzoësäure $C_6H_4<^{NH_2\ (1)}_{COOH(2)}$ (die neben den Substituenten eingeklammerten Zahlen bezeichnen deren gegenseitige Stellung am Ringe) zu erwähnen, welche, weil sie zuerst aus dem Indigo (spanisch anîl) erhalten worden ist, bis zur Aufklärung ihrer Constitution den Namen Anthranilsäure führte. Sie bildet bei 145° schmelzende Blättchen, die unzersetzt sublimiren. Durch salpetrige Säure geht sie in Salicylsäure über, welche auf diesem Wege zuerst und zwar von Gerland synthetisch dargestellt worden ist.

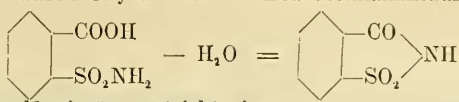
Ersetzen wir neben der Carboxylgruppe ein Wasserstoffatom der Benzoësäure durch den Schwefelsäurerest, so kommen wir zu den zweibasischen Sulfobenzoësäuren $C_6H_4<^{COOH}_{SO_3H}$.

Ganz besonderes Interesse bietet uns hier die Orthosulfosäure, resp. ihr Amidanhydrid, welches unter dem Namen Saccharin seit einigen Jahren als Zuckerersatz dient.

Die freie Orthosulfaminbenzoësäure ist, wie viele ähnliche Säuren der Orthoreihe nicht beständig, sondern geht, sobald man sie aus ihren Salzen abscheidet, gleich in ein inneres Anhydrid über, welches in der chemischen Nomenclatur den Namen Benzoësäuresulfinid führt, und im Handel als Saccharin bezeichnet wird:



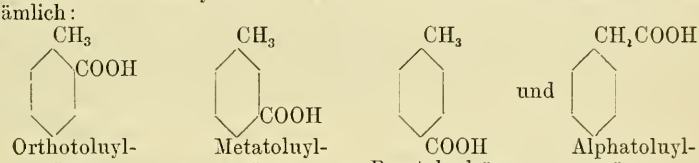
Orthotoluolsulfamid liefert durch Oxydation: Benzoësulfaminsäure.



Benzoësulfaminsäure (nicht im freien Zustande existenzfähig, verliert einmal die Elemente des Wassers und liefert) Saccharin (Benzoësäuresulfinid).

Näheres über Saccharin siehe im Artikel Benzyl- und Benzoylverbindungen.

Der Ersatz der Wasserstoffatome der Benzoësäure durch Alkyle führt zu ihren Homologen. So liefert die Einführung einer Methylgruppe 4 Homologe, von denen das vierte in der Seitenkette methylirt ist. Vom Toluol her führen sie die Namen Toluylsäuren, nämlich:

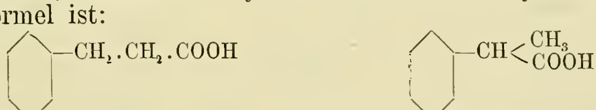


Orthotoluylsäure. Metatoluylsäure. Paratoluylsäure. Alphatoluylsäure.

Die letzte Säure kann natürlich auch Phenylessigsäure benannt werden, und der Ersatz eines Wasserstoffatoms am Ring in ihr durch die Amidogruppe führt z. B. zur Orthoamidophenylessigsäure $C_6H_4 \langle {CH_2-COOH \ (1) \atop NH_2 \ (2)}$.

Diese Säure verhält sich wieder so, wie wir es soeben von der Orthobenzoësulfaminsäure sahen. Sobald sie aus ihren Verbindungen abgeschieden wird, verliert sie einmal die Elemente des Wassers, geht in ein inneres Anhydrid über, und dieses, $C_6H_4 \langle {CH_2 \atop NH} \rangle CO$, ist nichts anderes als das Oxindol, eine dem Indigo schon nahe stehende Substanz, aus welcher Baeyer diesen synthetisch aufgebaut hat.

Der Eintritt zweier Methylgruppen in die Benzoësäure liefert schon eine zahlreiche Menge von Isomeren, nämlich 6 Dimethylbenzoësäuren, 3 Aethylbenzoësäuren und 2 Phenylpropionsäuren. Nur die beiden letzteren können uns hier interessiren. Nach den Materialien, aus welchen sie zuerst gewonnen wurden, heissen sie Hydrozimmtsäure und Hydratropasäure. Ihre aufgelöste Formel ist:



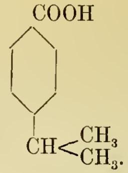
β-Phenylpropionsäure oder Hydrozimmtsäure. α-Phenylpropionsäure oder Hydratropasäure.

Die **Hydrozimmtsäure**, $C_9H_{10}O_2$, wird durch Reduction der Zimmtsäure (siehe weiterhin) erhalten, auch synthetisch ist sie auf verschiedenen Wegen dargestellt worden, und sie findet sich unter den Fäulnisproducten von Eiweissstoffen, wie Fibrin und Gehirn. Die in langen Nadeln krystallisirende Säure schmilzt bei 49°. Innerlich genommen erscheint die Hydrozimmtsäure fast vollständig als Hippursäure im Harn wieder.

Die **Hydratropasäure**, $C_9H_{10}O_2$, entsteht durch Reduction der Atropasäure, $C_9H_8O_2$, mittelst Natriumamalgam. Sie ist eine noch bei —20° nicht erstarrende Flüssigkeit, deren Siedepunkt bei 264° liegt. In Wasser, in dem sie als Oel zu Boden sinkt, ist sie wenig löslich. Synthetisch ist sie aus Acetophenon durch Addition von Blausäure und nachherige Einwirkung von Jodwasserstoffsäure gewonnen worden.

Von den nächst höheren Homologen der Benzoësäure, denen also die Summenformel $C_{10}H_{12}O_2$ zukommt, den Trimethylbezoësäuren u. s. w., soll uns

hier nur noch die **Cuminsäure**, die ihrer aufgelösten Formel nach als Paraisopropylbenzoësäure zu bezeichnen ist, beschäftigen:



Sie entsteht durch Oxydation des Hauptbestandtheils des Römisch Kümmelöls, des Cuminols, und stellt bei 115° schmelzende Krystalle dar, die in Wasser kaum, aber leicht in Alkohol und Aether löslich sind.

Hydroxylirte Derivate der Benzoësäure.

Die Salicylsäure haben wir bereits besprochen.

Der Ersatz eines Wasserstoffatoms im Benzolringe der Salicylsäure durch die Methylgruppe führt zu den Kresotinsäuren, $C_6H_3(CH_3)<^{OH}_{COOH}$. Die 10 Isomeren, welche die Theorie voraussehen lässt, sind alle bereits dargestellt.

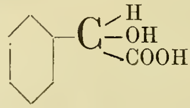
Weitere Isomere ermöglicht der Eintritt der Methylgruppe in die Seitenkette. Eine solche, und zwar die Paraoxyphenylessigsäure, $C_6H_4<^{OH}_{CH_2.COOH}\,^{(1)}_{(4)}$, ist von BAUMANN im menschlichen Harn aufgefunden worden, von welchem 25 Liter ihm $^1/_2$ *g* der Säure lieferten. Im Harn von Kaninchen fand sie BENDERMANN nach Tyrosinfütterung. Auch bei Eiweissfäulnis ist sie beobachtet worden. Sie krystallisirt in Nadeln, die bei 148° schmelzen, und sich unzersetzt verflüchtigen.

Mandelsäure. Tritt das Hydroxyl in die Seitenkette, so führt das zu einer Säure von der Formel $C_6H_5.CH.OH.COOH$, die als Phenylglycolsäure zu bezeichnen wäre, aber den Namen Mandelsäure führt, weil sie vor langer Zeit schon aus dem rohen Bittermandelöl erhalten worden ist. Rohes Bittermandelöl ist ein Gemenge von Benzaldehyd und Blausäure und dieses Gemisch liefert sie beim Kochen mit Salzsäure:

$$\underset{\text{Benzaldehyd.}}{C_6H_5.CHO} + \underset{\text{Blausäure.}}{CNH} + 2H_2O + HCl = \underset{\text{Mandelsäure.}}{C_6H_5.CH.OH\ COOH} + \underset{\text{Chlorammonium.}}{[NH_4]Cl}$$

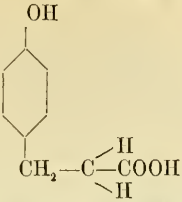
Nachdem heutzutage Benzaldehyd synthetisch in grösster Menge dargestellt wird, ist auch sie eine leicht zugängliche Substanz geworden. Die synthetisch dargestellte Säure bildet bei 118° schmelzende Krystalle. Hunde scheiden sie nach innerlicher Darreichung fast unverändert durch den Harn aus.

Die Mandelsäure enthält ein — durch verstärkten Druck hervorgehobenes — asymmetrisches, d. h. mit vier verschiedenen Atomen und Atomcomplexen verbundenes Kohlenstoffatom

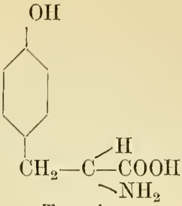


und die aus natürlichem Bittermandelöl dargestellte Säure ist linksdrehend. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 133°. Die synthetisch erhaltene Säure erweist sich wie alle entsprechenden Verbindungen als inactiv. Sie kann aber in Links- und Rechtsmandelsäure zerlegt werden (zeigt also in dieser Beziehung ganz das Verhalten der Traubensäure). Diese Zerlegung kann durch Vergährung mit Penicillium glaucum bewirkt werden, der die Linksmandelsäure zerstört, und nur das Gegenstück der aus den Naturproducten zu erhaltenden Säure, nämlich Rechtsmandelsäure übrig lässt. Oder man verwandelt die synthetische Säure ins Cinchoninsalz. Beim Auskrystallisiren erhält man dann zuerst rechtsmandelsaures Cinchonin, während das bei weitem löslichere Salz der Linksmandelsäure sich in der Mutterlauge anhäuft.

Von den nächst höheren homologen Oxysäuren, $C_9H_{10}O_3$, interessirt uns die Parahydrocumarsäure, wegen ihrer nahen Beziehungen zum Tyrosin, $C_9H_{11}NO_3$, welches ihr amidirtes Derivat ist:



Parahydrocumarsäure.



Tyrosin.

Das Tyrosin hat seinen Namen davon, dass es sich im alten Käse (τυρὸς) findet. Später hat sich gezeigt, dass es, meist mit Leucin zusammen sich bildend, ein Spaltungsproduct thierischer stickstoffhaltiger Substanzen unter den verschiedensten Bedingungen ist. (Weiteres s. Amidosäuren.)

Isomer mit den Hydrocumarsäuren sind die Phenyloxypropionsäuren. Vier von ihnen sind bekannt, uns interessirt, wegen ihrer nahen Beziehung zum Atropin und Belladonnin, speciell die

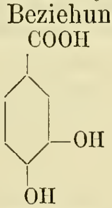
Tropasäure. Sie entsteht aus diesen beiden Alkaloïden durch Erwärmen mit Barytwasser:

$$C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} OH \\ CH_2.CH_2.COOH \end{matrix} \right. \qquad C_6H_5-CH \left\langle \begin{matrix} CH_2.OH \\ COOH \end{matrix} \right.$$

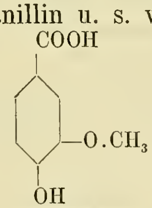
Hydrocumarsäure. Tropasäure (Phenyloxypropionsäure).

Sie krystallisirt in Nadeln. Wegen ihrer nahen Beziehungen zum Atropin ist sie sehr genau untersucht, namentlich in Rücksicht darauf sie wieder in Atropin überzuführen, womit dessen Synthese gelöst wäre,. Die Tropasäure ist nämlich aus der Hydratropasäure (siehe Seite 229) gewonnen worden. Auch hier ist es gelungen die synthetische Säure in Rechts- und Linkstropasäure zu zerlegen. Erstere schmilzt bei 128°, letztere bei 123°.

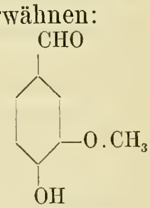
Von den Bioxybenzoësäuren haben wir die **Protocatechusäure** wegen ihrer nahen Beziehungen zum Vanillin u. s. w. zu erwähnen:



Protocatechu-säure.



Vanillinsäure.



Vanillin.

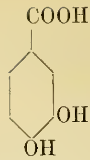
Sie hat ihren Namen daher, dass sie zuerst in dem Product, welches man beim Verschmelzen von Catechuharz mit Aetznatron erhält, aufgefunden worden ist. Ihre hernach vollständig aufgeklärte Constitution ermöglicht ihre Darstellung auf zahlreichen synthetischen Wegen. Sie krystallisirt mit einem Molecül Krystallwasser, das sie bei 100° verliert. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 199°. Ueber diesen erhitzt, zerfällt sie in Kohlensäure und Brenzcatechin:

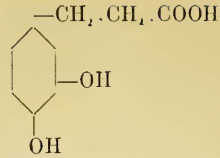
$$C_6H_3.(OH)_2.COOH = C_6H_4(OH)_2 + CO_2.$$

Protocatechusäure. Brenzcatechin.

Ersetzt man in dem in der Metastellung zur Carboxylgruppe befindlichen Hydroxyl das Wasserstoffatom durch Methyl, so erhält man die Vanillinsäure, deren zugehöriger Aldehyd das Vanillin ist. Die Darstellung des Vanillins (siehe Aldehyde S. 92) im Grossen erfolgt aber nach einem technisch leichter ausführbaren Verfahren.

Auch manche anderen in den Pflanzen aufgefundenen Säuren oder ihnen nahe stehenden Derivate, stehen zur Protocatechusäure in chemischer Beziehung, so ist die Hydrokaffeesäure Brenzcatechinpropionsäure.





Protocatechusäure. Hydrokaffeesäure.

Von den 6 möglichen Trioxybenzoësäuren sind 4 bekannt. Für uns kommt von ihnen nur in Betracht die

Gallussäure. Diese ist

$$C_6H_4\begin{cases}COOH & (1)\\ OH & (3)\\ OH & (4)\\ OH & (5).\end{cases}$$

Sie findet sich im Sumach, Dividivi, im chinesischen Thee und vielen anderen Blättern. Im Grossen gewinnt man sie aus dem Tannin durch Erhitzen mit Säuren:

$$\underset{\text{Tannin.}}{C_{14}H_{10}O_9} + H_2O = \underset{\text{Gallussäure.}}{2\,C_7H_6O_5}$$

Sie krystallisirt mit einem Molecül Krystallwasser in Nadeln oder Säulen, und verliert dieses Wasser bei 120°. Sie oxydirt sich leicht, und reducirt daher die Fehling'sche Lösung sowohl wie die edler Metalle. Bei der trockenen Destillation zerfällt sie in Pyrogallol und Kohlensäure:

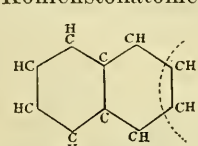
$$\underset{\text{Gallussäure.}}{C_7H_6O_5} = \underset{\text{Pyrogallol.}}{C_6H_6O_3} + CO_2.$$

Zweibasische aromatische Säuren.

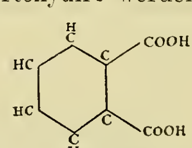
Die drei möglichen Benzolbicarbonsäuren heissen Phtalsäuren. Sie sind ausserordentlich genau und nach den allerverschiedensten Richtungen untersucht.

Phtalsäure. Die Orthoverbindung, $C_6H_4\begin{cases}COOH(1)\\ COOH(2)\end{cases}$ ist zuerst durch Oxydation von Naphtalin erhalten worden, und verdankt diesem ihren Namen, der eine Abkürzung von Naphtalinsäure ist. Sie krystallisirt in Prismen oder Blättchen, die bei 144° schmelzen, ist im Wasser und Aether kaum löslich, ganz gut aber in Alkohol. Sie geht mit grösster Leichtigkeit in ihr Anhydrid über, das durch Sublimation in Nadeln bis zu 25 *cm* Länge erhalten werden kann. Es ist Ausgangsmaterial für viele künstliche Farbstoffe.

Von grösster Wichtigkeit in theoretischer Beziehung war der von Gräbe geführte unanfechtbare Beweis, dass diese Phtalsäure eine Orthoverbindung ist, der sich kurz etwa so wiedergeben lässt. Das Naphtalin ist seinem ganzen Verhalten nach als ein Doppelsechseck aufzufassen, oxydirt man es passend, so wird ein Sechseck zerstört, von dem 2 Kohlenstoffatome in Form von Carboxylgruppen am anderen Sechseck haften bleiben, während seine beiden weiteren Kohlenstoffatome gänzlich fortoxydirt werden:



liefert



Naphthalin Pthalsäure

In der auf diesem Wege erhaltenen Phtalsäure können, wie aus dem Schema folgt, die beiden Carboxylgruppen nur an benachbarten Kohlenstoffatomen sitzen, folglich gehört sie zur Orthoreihe.

Die aus der Phtalsäure durch Wasserstoffaddition unter Lösung der doppelten Bindungen im Ringe erhaltbaren Dihydro-, Tetrahydro- und Hexahydrophtalsäuren sind namentlich von Baeyer auf's genaueste untersucht worden. Auch diese Arbeiten bieten in theoretischer Beziehung das grösste Interesse.

Die Metaphtalsäure hat ihren älteren Namen **Isophtalsäure** dauernd beibehalten. Sie ist durch Oxydation von Metaxylol $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_3 (1)\\ CH_3 (3)\end{matrix}\right.$ oder m-Toluylsäure, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_3 \quad (1)\\ COOH (3)\end{matrix}\right.$ zuerst erhalten worden. Jetzt sind sehr viele Wege zu ihrer Darstellung bekannt. Sie krystallisirt in haarfeinen Nadeln, die oberhalb 300° schmelzen, sublimirt unzersetzt und ohne dass sich ihr Anhydrid bildet.

Die Paraphtalsäure wird als **Terephtalsäure** bezeichnet, nachdem sie zuerst durch Oxydation aus Terpentinöl gewonnen worden ist. Auch entsteht sie durch Oxydation der verschiedenartigsten Paraderivate des Benzols. Sie ist fast unlöslich in Wasser und Aether. Beim Erhitzen sublimirt sie, ohne vorher zu schmelzen, auch sie liefert kein Anhydrid.

Auch von der Iso- und Terephtalsäure sind die entsprechenden Dihydro-, Tetrahydro- und Hexahydrosäuren dargestellt.

Man kennt auch die 3 der Theorie nach möglichen Benzoltricarbonsäuren, sie heissen Trimesinsäure, Trimellithsäure und Hemimellithsäure, ebenso die 3 Benzoltetracarbonsäuren, welche die Namen Pyromellithsäure, Prehnitsäure und Mellophansäure führen. Die nur in einer Form mögliche Benzolpentacarbonsäure ist ebenfalls dargestellt.

Die Benzolhexacarbonsäure $C_6(COOH)_6$ führt den Namen

Mellithsäure. Sie findet sich in Form ihres Aluminiumsalzes im sogenannten Honigstein, welcher in Braunkohlenlagern vorkommt. Schon Klapproth hat sie im Jahre 1799 aus diesem Salz, das die normale Formel $C_6.(Al(COO)_3)_2$ hat, und mit 18 Molecül Wasser krystallisirt, dargestellt. Die Säure bildet sich ebenfalls, wenn man Kohle mit alkalischer Chamäleonlösung oxydirt. Sie ist auch durch Oxydation von Hexamethylbenzol $C_6(CH_3)_6$ dargestellt worden. Sie krystallisirt in feinen Nadeln, und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Da sie im Benzolring keine Wasserstoffatome mehr hat, wird sie von Chlor, Brom, Salpetersäure u. s. w. nicht angegriffen, selbst in kochender Schwefelsäure löst sie sich ohne Veränderung. Bei der trockenen Destillation zerfällt sie in Kohlensäure und die erwähnte Pyromellithsäure, und beim starken Erhitzen in Glycerin liefert sie Kohlensäure und Hemimellithsäure. Bei der Reduction mit Natriumamalgam addirt sie sechs Wasserstoffatome und geht in die Hydromellithsäure $C_6H_6.(COOH)_6$ über.

Aromatische Säuren mit ungesättigten Seitenketten.

Abgesehen von den allgemeinen auch für die Darstellung ungesättigter Säuren geeigneten Methoden zur Gewinnung aromatischer Säuren, lassen die Säuren der phenylirten Acrylsäurereihe sich nach der Perkin'schen Synthese erhalten. Diese besteht in der Einwirkung der Anhydride von Fettsäuren auf aromatische Aldehyde in Gegenwart wasserentziehender Mittel bei einer Temperatur von 170—180°:

$$\underset{\text{Benzaldehyd.}}{C_6H_6.CHO} + \underset{\text{Essigsäureanhydrid.}}{CH_3.CO.O.CO\,CH_3} = \underset{\substack{\text{Zimmtsäure}\\ \text{(Phenylacrylsäure).}}}{C_6H_5.CH:CH.COOH} + \underset{\text{Essigsäure.}}{CH_3.COOH}$$

Durch Variation der Aldehyde, sowie der Fettsäureanhydride kann man sie in sehr grosser Zahl synthetisch darstellen, so liefert der Salicylaldehyd z. B. mit Essigsäureanhydrid die Cumarsäure, die beim Erhitzen in ihr inneres Anhydrid das Cumarin (den wirksamen Bestandtheil des Waldmeisters) übergeht:

$$\underset{\text{Salicylaldehyd.}}{C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH\\ CHO\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Essigsäureanhydrid.}}{\left.\begin{matrix}CH_3.CO\\ CH_3.CO\end{matrix}\right\rangle O} = \underset{\text{Cumarsäure.}}{C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH\\ CH:CH.COOH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Essigsäure.}}{CH_3.COOH}$$

$$\underset{\text{Cumarsäure.}}{C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH\\ CH:CH.COOH\end{matrix}\right.} - H_2O = \underset{\text{Cumarin.}}{C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O\text{———}|\\ CH:CH.CO\end{matrix}\right.}$$

Die möglichst niedrigen Glieder der ganzen Reihe sind die Phenylacrylsäuren, deren es zwei geben muss

$$C_6H_5.C\Big\langle\begin{matrix}CH_2\\COOH\end{matrix} \quad \text{und} \quad C_6H_5.CH:CH.COOH$$

α-Phenylacrylsäure — β-Phenylacrylsäure.

Die α-Phenylacrylsäure führt den Namen **Atropasäure**, weil sie aus dem Atropin durch anhaltendes Kochen mit Barytwasser, oder durch Erhitzen mit Salzsäure auf 120—130° erhalten wird:

$$\underset{\text{Atropin.}}{C_{17}H_{23}NO_3} = \underset{\text{Atropasäure.}}{C_9H_8O_2} + \underset{\text{Tropin.}}{C_8H_{15}NO.}$$

Sie bildet bei 106° schmelzende Tafeln oder Nadeln, ist in Wasser schwer, aber leicht in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich. Das Chromsäuregemisch oxydirt sie zu Benzoësäure entsprechend der Regel, dass an die Stelle langer Seitenketten eine Carboxylgruppe tritt. Durch Reduction liefert sie die Hydratropasäure $C_9H_{10}O_7$ (siehe Seite 229) und, wenn man sie Chlorwasserstoff addiren lässt, die β-Chlorhydratropasäure. Mit rauchender Bromwasserstoffsäure liefert sie dagegen in der Kälte α- und β-Bromhydratropasäure, während, wenn die Einwirkung bei 100° vor sich geht, ausschliesslich die β-Säure gebildet wird.

Die β-Phenylacrylsäure ist die **Zimmtsäure.** Sie findet sich im Storax theils frei, theils als zimmtsaures Styril, im Tolubalsam, im Perubalsam, in manchen Sorten Benzoëharz, und ist auch in den Blättern einiger südlichen Pflanzen nachgewiesen worden. Ihre synthetische Gewinnung nach der Perkin'schen Synthese haben wir bereits kennen gelernt.

Sie krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln, aus Alkohol in monoklinen Säulen. Sie ist geruchlos, schmilzt bei 133° und destillirt fast unzersetzt zwischen 300—304°. Ihre Salze heissen Cinnamylate. Verschiedene ihrer Ester, so der Zimmtsäure-Benzylester, das sog. Cinnameïn, ferner der Zimmtsäure-Styryläther, das sog. Styracin, wurden zur arzneilichen Anwendung empfohlen. Auch die Zimmtsäure selbst wird in neuerer Zeit gegen Tuberculose angewendet. In den Thierkörper eingeführte Zimmtsäure erscheint im Harn als Hippursäure wieder, was sich so erklärt, dass sie im Organismus erst zu Benzoësäure oxydirt (siehe oben die Atropasäure), und dann wie diese als Hippursäure ausgeschieden wird.

Mit Natriumamalgam reducirt liefert sie die Hydrozimmtsäure (siehe Seite 229). Mit rauchender Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure liefert sie durch Addition Brom-, respective Jodhydrozimmtsäure.

Die Zimmtsäure kommt entsprechend den stereochemischen Vorstellungen in zwei stereoisomer verschiedenen Formen vor, die den Formeln

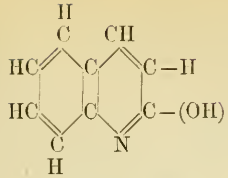
$$\begin{matrix}CH\ C_6H_5\\ \|\\ CH.COOH\end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix}C_6H_5.CH\\ \|\\ CH.COOH.\end{matrix}$$

entsprechen. Ausserdem kennt man noch die Allozimmtsäure. Diese besitzt dieselbe Structur wie die gewöhnliche Zimmtsäure und wird aus dem in den Cocablättern vorkommenden Isocinnamylcocaïn erhalten. Sie schmilzt bei 68°, ist in Wasser löslich und geht leicht wieder in die gewöhnliche Zimmtsäure über.

Von den substituirten Zimmtsäuren soll uns nur noch die Orthoamidozimmtsäure beschäftigen, weil sie einen ausserordentlich leichten und übersichtlichen Uebergang der Benzolreihe in die Chinolinreihe ermöglicht, indem sie durch innere Anhydridbildung, zu der, wie öfters erwähnt, entsprechend constituirte Orthoverbindungen stets neigen, unter Umlagerung sogleich α-Oxychinolin liefert, das auch den Namen Carbostyril, von dieser Gewinnungsweise her, führt:

$$\underset{\text{Orthoamidozimmtsäure}}{C_6H_4\Big\langle\begin{matrix}CH:CH.COOH\\NH_2\end{matrix}} - H_2O = C_6H_4\Big\langle\begin{matrix}CH:CH.CO\\NH\text{———}\end{matrix},$$

welches sich umlagert zu



α-Oxychinolin.

Einer dreifachen Bindung in der Seitenkette begegnen wir in der Phenylpropiolsäure $C_6H_5.C:C.COOH$. Diese Säure entsteht z. B. entsprechend der allgemeinen Regel, durch Kochen von Bromzimmtsäure mit alkoholischem Kali:

$$\underset{\text{Bromzimmtsäure.}}{C_6H_5.CH:CBr.COOH} + KOH = \underset{\text{Phenylpropiolsäure.}}{C_6H_5.C:C.COOH} + H_2O + KBr.$$

Ihr Orthonitroderivat geht durch Kochen mit Alkalien in Isatin, eine dem Indigo sehr nahestehende Verbindung über:

$$\underset{\text{Orthonitrophenylpropiolsäure}}{C_6H_4\langle{}^{C:C\ COOH}_{NO_2}} = \underset{\text{Isatin}}{C_6H_4\langle{}^{CO}_{N}\rangle C.(OH)} + CO_2$$

und beim Erwärmen mit alkalischen Reductionsmitteln liefert es direct Indigo:

$$\underset{\text{Orthonitro-phenylpropiolsäure.}}{2\ C_9H_5NO_4} + 2\ H_2 = \underset{\text{Indigo.}}{C_{16}H_{10}N_2O_2} + 2\ CO_2 + 2\ H_2O.$$

Die technische Ausführung dieser berühmten BAEYER'schen Synthese des Indigo scheiterte daran, dass sich neben der für den Process erforderlichen Orthonitrozimmtsäure, deren Weiterverarbeitung zur Propiolsäure auf dem angegebenen Wege zu erfolgen hatte, gleichzeitig soviel von der ziemlich werthlosen Paraverbindung bildete, dass das Verfahren dadurch in ökonomischer Beziehung undurchführbar wurde. Nur gewisse indigoblaugefärbte Baumwollstoffe, die Muster mit sehr scharf ausgeprägten Rändern zeigen, werden mit der Orthonitrophenylpropiolsäure, die dann auf der Faser reducirt wird, gefärbt, weil die Conturen der Zeichnungen hierbei schärfer als bei Verwendung natürlichen Indigos ausfallen.

LASSAR-COHN.

Arsen, Atomgewicht 74·9 = As, bildet mit den nichtmetallischen Elementen Stickstoff, Phosphor, Antimon und den Metallen Wismut, Vanadin, Tantal und Niob eine natürliche Gruppe und tritt wie diese in seinen Verbindungen drei- und fünfwerthig auf.

Vorkommen. Gediegen als amorphe Masse, sehr selten krystallisirt, Cobaltum, Scherbenkobalt oder Fliegenstein genannt. Verbunden mit Schwefel als Auripigment, As_2S_3, und Realgar, As_2S_2, sowie in den Rotgültig- und Fahlerzen, mit Metallen als Arsenkies FeSAs, Glanzkobalt CoSAs, Speiskobalt $CoAs_2$, Nickelglanz NiSAs, Kupfernickel NiAs, Arseneisen FeAs, ferner als Arsenblüte As_2O_3. In kleinen Mengen in vielen Erzen, Kohlen, Schiefern, im Schwefel, Phosphor etc., so dass aus solchen Materialien bereitete Präparate arsenhaltig werden. Auch arsenhaltige Mineralquellen (Wiesbaden, Karlsbad, Rippoldsau) sind bekannt. Viele Metalllegirungen, wie Spiegelmetall, Bleischrote, enthalten Arsen; auch Messing ist oft arsenhaltig.

Darstellung. 1. Durch Erhitzen von Arsenkies in irdenen Röhren, wobei derselbe in Schwefeleisen und Arsen zerfällt; Arsen verdampft und wird in Blechröhren geleitet, wo es sich in Krystalldrusen verdichtet.

2. Nach der allgemeinen Methode der Darstellung der Metalle aus ihren Oxyden, indem man Arsentrioxyd (Arsenblüthe) mit Kohle erhitzt:

$$As_2O_3 + 3C = 2As + 3CO.$$

Eigenschaften. In seinen physikalischen Eigenschaften gleicht Arsen den Metallen, in seinen chemischen dem Phosphor. Eigenthümlicherweise sind die Verbindungen des Arsens mit Metallen den Metallsulfiden analog zusammengesetzt und isomorph und können sich in ihnen Schwefel und Arsen in atomistischen Verhältnissen gegenseitig ersetzen. Arsen tritt in zwei Formen auf:

1. Als amorphe, schwarze, glasglänzende Masse vom spec. Gewicht 4·7. Dieselbe wird durch vorsichtiges Abkühlen des Arsendampfes auf 210—220° oder

beim Sublimiren von Arsen im Wasserstoffstrome, sowie durch Zersetzen von Arsenwasserstoff beim Erhitzen erhalten.

2. Als metallglänzende, krystallinische, spröde Masse, seltener in stahlgrauen Rhomboëdern, vom spec. Gewicht 5·7, entstehend beim Erhitzen des amorphen Arsens auf 360°, sowie bei den gewöhnlichen Darstellungsmethoden.

Unter Luftabschluss erhitzt, beginnt es bei ca. 450° sich zu verflüchtigen, ohne zu schmelzen; vollständig sublimirt es erst bei 700°. Durch verstärkten Druck, z. B. in einer zugeschmolzenen Röhre, kann Arsen geschmolzen erhalten werden bei einer Temperatur, welche nicht weit vom Sublimationspunkte entfernt ist. Arsendampf hat eine citronengelbe Farbe und riecht unangenehm knoblauchartig.

Verbindungen. An der Luft über 180° erhitzt, verbrennt Arsen unter Verbreitung eines knoblauchartigen Geruches mit bläulich weisser Flamme zu Arsenigsäureanhydrid As_2O_3, welches weisse Dämpfe bildet. An völlig trockener Luft ist Arsen ziemlich beständig, an feuchter Luft aber oxydirt es sich oberflächlich, wobei es seinen Metallglanz verliert und matt schwarzgrau wird. Die amorphe Modification ist beständiger und bleibt auch an feuchter Luft wochenlang unverändert. Das in Wasser unlösliche und nicht giftige Arsen oxydirt sich in Berührung mit Luft und Wasser zu giftiger arseniger Säure und wirkt daher, in den thierischen Körper gebracht, giftig, weshalb es wohl, grob gepulvert und befeuchtet, unter dem Namen Fliegenstein als Fliegengift benutzt wird. Verd. Schwefelsäure wirkt nicht, und Salzsäure wenig und nur bei Luftzutritt auf Arsen. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es beim Erhitzen zu arseniger Säure oxydirt, wobei die Schwefelsäure selbst Reduction zu schwefliger Säure erleidet; ebenso wird es leicht durch Salpetersäure zu arseniger Säure und Arsensäure oxydirt. Mit den Halogenen verbindet sich Arsen leicht direct; wird gepulvertes Arsen in Chlorgas geworfen, so findet so heftige Verbindung beider Elemente zu Chlorarsen statt, dass durch die frei werdende Wärme Entflammung veranlasst wird. Auch mit Schwefel verbindet sich Arsen beim Erwärmen direct, ebenso mit den meisten Metallen zu Arsenmetallen.

Verbindungen mit Wasserstoff.

1. **Gasförmiger Arsenwasserstoff** (Arsin), AsH_3, wird rein erhalten durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf eine Legirung von Arsen und Zink: $As_2Zn_3 + 6\,HCl = 2\,AsH_3 + 3\,ZnCl_2$; gemischt mit Wasserstoff erhält man ihn überall, wo nascirender Wasserstoff mit einer löslichen Arsenverbindung zusammentrifft. Man bringt die arsenhaltige Flüssigkeit in eine kleine Gasentwickelungsflasche, in welcher sich Zink und verdünnte Schwefelsäure befindet, und trocknet das entweichende Gas, indem man es durch eine mit Calciumchlorid gefüllte Röhre leitet. (Apparat zur Marsh'schen Arsenprobe.)

Eigenschaften: Farbloses, sehr giftiges Gas von knoblauchartigem Geruche, bei —40° zu einer Flüssigkeit verdichtbar, welches keine basischen Eigenschaften mehr hat und mit bläulich-weisser Flamme zu Arsentrioxyd und Wasser verbrennt:

$$2\,AsH_3 + 6\,O = As_2O_3 + 3\,H_2O.$$

Hält man eine kalte Porzellanschale in die Flamme, so wird die Flamme unter die Verbrennungstemperatur des Arsens abgekühlt, und dieses verbrennt nicht mehr zu Oxyd, sondern scheidet sich als amorphes Arsen in der Form metallisch glänzender Flecke aus.

Durch den elektrischen Funken oder durch schwache Glühhitze wird AsH_3 in Arsen und Wasserstoff zerlegt; leitet man daher das Gas durch eine an einer Stelle erhitzte Glasröhre, so setzt sich nach dem Passiren dieser Stelle das Arsen als schwarzbrauner metallisch glänzender Beschlag (sog. Arsenspiegel) ab.

Die so erhaltenen Arsenflecke lösen sich leicht in Natriumhypochloritlösung; mit Salpetersäure betupft lösen sie sich zu Arsensäure oder arseniger Säure; neutralisirt man diese Lösung vorsichtig mit Ammoniak und setzt dann Silbernitratlösung hinzu, so entsteht ein braunrother Niederschlag von Silberarsenat oder ein gelber von Silberarsenit. (Unterschied von dem auf gleiche Weise wie der Arsenspiegel sich bildenden Antimonspiegel.)

2. **Fester Arsenwasserstoff**, As_4H_2, entsteht, wenn Wasserstoff in statu nascendi auf Arsenverbindungen bei Gegenwart von Salpetersäure einwirkt, als rothbraunes Pulver. (Daher ist die Abwesenheit von Salpetersäure bei Anstellung der MARSH'schen Arsenprobe nöthig.)

3. **Flüssiger Arsenwasserstoff**, As_2H_4, ist frei nicht bekannt, hingegen organische Derivate desselben (siehe „Arsine").

Verbindungen mit den Halogenen.

Gleich dem Phosphor verbindet sich das Arsen direct mit den Halogenen; indess sind nur Verbindungen der Formel AsX_3 ($X = 1$ Halogenatom), nicht aber der Formel AsX_5 bekannt.

Arsentrichlorid, $AsCl_3$, ist eine farblose, ölige, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 2·2, welche bei 134° siedet und bei — 30° erstarrt. In wenig Wasser löst sich Chlorarsen unzersetzt und entspricht hierin den Chlormetallen; durch viel Wasser wird es analog dem Verhalten der Halogenverbindungen des Phosphors und vieler anderer Metalloïde zersetzt unter Entweichen von Salzsäure und Bildung von arseniger Säure; es ist also sehr giftig: $2\,AsCl_3 + 3\,H_2O = As_2O_3 + 6\,HCl$.

Es ist ziemlich flüchtig und verflüchtigt sich daher beim Kochen von arseniger Säure oder anderer arsenhaltiger Substanzen mit concentrirter Salzsäure; ebenso wird Salzsäure arsenhaltig, wenn man sie mittelst arsenhaltiger Schwefelsäure bereitet. Es entsteht unter Feuererscheinung bei Einwirkung von Chlor auf Arsen; ferner bei Einwirkung von Chlorwasserstoffgas oder concentrirter Salzsäure auf arsenige Säure (analog der Darstellung der Metallchloride): $As_2O_3 + 6\,HCl = 2\,AsCl_3 + 3\,H_2O$.

Arsentribromid, $AsBr_3$, ist eine farblose, strahlig krystallinische Masse, schmilzt bei 20°, siedet bei 220° und ist sehr hygroskopisch. Wird durch Eintragen von Arsen in Brom oder besser in eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff erhalten; der Schwefelkohlenstoff wird langsam wieder abgedunstet.

Arsentrijodid, AsJ_3, bildet glänzend rothe Krystalle, die sich in Alkohol, Aether und Chloroform lösen. In Wasser löst es sich zu einer farblosen Flüssigkeit und wird aus dieser Lösung, die Jodwasserstoff und arsenige Säure, As_2O_3, enthält ($2\,AsJ_3 + 3\,H_2O = 6\,JH + As_2O_3$) beim Verdunsten des Wassers unverändert wieder erhalten. Es entsteht durch Erhitzen von Arsen mit Jod, besser beim Zusammenbringen von Jod und Arsen in Schwefelkohlenstoff und Verdunsten des Lösungsmittels.

Arsendijodid, AsJ_2, ist eine dunkel kirschrothe, strahlig krystallinische Masse, die sich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff löst, und sich bereits an der Luft oxydirt, wobei es seine rothe Farbe verliert. In Berührung mit Wasser schwärzt es sich, indem es sich unter Abscheidung von Arsen zersetzt: $3\,AsJ_2 = 2\,AsJ_3 + As$. Erhalten wird es durch längeres Schmelzen von 1 Theil Arsen und 2 Theilen Jod in zugeschmolzenem Rohre bei 230°.

Arsentrifluorid, $AsFl_3$ ist eine farblose, an der Luft rauchende, bei 63° siedende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 2·7. In Wasser löst es sich aber bald in arsenige Säure und Fluorwasserstoff:

$$2\,AsFl_3 + 3\,H_2O = As_2O_3 + 6\,FlH.$$

Es wird durch Destillation arseniger Säure mit Flussspath und Schwefelsäure erhalten: $As_2O_3 + 6\,FlH = 2\,AsFl_3 + 3\,H_2O$.

Verbindungen mit Sauerstoff.

Arsenigsäureanhydrid, Arsentrioxyd, As_2O_3 (Arsenicum album, Acidum arsenicosum der Apotheken.) Nach seiner Dampfdichte kommt diesem Körper die Formel As_4O_6 zu.

Vorkommen. Im Mineralreiche als Arsenikblüthe.

Darstellung. Durch Verbrennen arsenhaltiger Erze (beim Rösten der Erze als Nebenproduct) oder von Arsen an der Luft. Das sich hierbei bildende Arsentrioxyd verflüchtigt sich und wird durch lange, gemauerte Gänge geleitet, in denen es sich als weisses krystallinisches Pulver (Giftmehl, weisser Arsenik) verdichtet. Zur weiteren Reinigung wird das krystallinische Arsentrioxyd nochmals in eisernen Cylindern sublimirt und in Gestalt einer durchsichtigen, farblosen, glasartigen Masse (Arsenikglas, amorphes Arsentrioxyd) erhalten. Beim Aufbewahren wird das glasartige Arsentrioxyd allmälig undurchsichtig, weiss, porzellanartig, indem es wieder krystallinische Structur annimmt.

Eigenschaften. Amorphes Arsentrioxyd ist leichter in Wasser löslich, als krystallisirtes. In heisser Chlorwasserstoffsäure löst sich Arsentrioxyd als solches auf und scheidet sich beim Erkalten in farblosen, glänzenden Octaëdern aus; in gleicher Form wird es beim raschen Abkühlen seiner Dämpfe erhalten, während es sich beim langsamen Abkühlen in rhombischen Prismen abscheidet. Arsentrioxyd ist also dimorph.

Kocht man die Lösung von As_2O_3 in heisser conc. Salzsäure, so entsteht $AsCl_3$, welches sich verflüchtigt; durch dieses Verhalten des Oxydes gibt sich schon der metallische Charakter des Arsens zu erkennen. Arsentrioxyd hat das spec. Gew. 3·7, verflüchtigt sich, ohne zu schmelzen, bei 220° als farbloser Dampf. In Wasser ist es schwerlöslich, die Lösung reagirt schwach sauer und kann betrachtet werden als gelöste

Arsenige Säure, $H_3AsO_3 (As_2O_3 + 3\,H_2O = 2\,H_3AsO_3)$. Diese ist im freien Zustande nicht bekannt; beim Verdampfen der Lösung scheidet sich wieder As_2O_3 aus.

Die Arsenite oder Salze der arsenigen Säure sind mit Ausnahme der Alkalisalze in Wasser unlöslich, weshalb frisch bereitetes Ferrihydroxyd, $Fe(OH)_3$, als Gegenmittel bei Arsenvergiftungen gegeben wird (Antidotum Arsenici), indem dasselbe unlösliches Ferriarsenit, $FeAsO_3$, bildet und zugleich die Säuren des Magensaftes, welche das Ferriarsenit theilweise lösen würden, neutralisirt.

Lösliche Arsenite geben mit Silbernitrat Fällung von gelbem Silberarsenit, Ag_3AsO_3, mit Cuprisalzen grüne Fällung von Cupriarsenit, $Cu_3(AsO_3)_2$ (Scheel'sches Grün), beide löslich in Salpetersäure und Ammoniak.

Ausser den Salzen der normalen arsenigen Säure sind noch andere, von der metaarsenigen Säure $HAsO_2$ derivirende Salze bekannt.

Als Haloïdanhydride der arsenigen Säure erscheinen die auf Seite 237 betrachteten Verbindungen AsX_3 (wo X ein Halogen bedeutet).

Arsenpentoxyd, Arsensäureanhydrid, As_2O_5, ist eine weisse, schwere, in schwacher Glühhitze schmelzbare Masse, die geschmolzen ein glasartiges Ansehen zeigt. Sie löst sich in Wasser langsam aber reichlich zu Arsensäure: $As_2O_5 + 3H_2O = 2H_3AsO_4$ und zerfällt stark geglüht in As_2O_3 und Sauerstoff. Seines letzteren Verhaltens wegen kann das Anhydrid nicht durch Verbrennen von Arsen gewonnen werden. Man erhält es durch Erhitzen von Arsensäure zur schwachen Rothgluth: $2H_3AsO_4 - 3H_2O = As_2O_5$.

Arsensäure, H_3AsO_4, scheidet sich aus der Lösung des Arsenpentoxydes beim Verdunsten wasserhaltig in Krystallen, $2H_3AsO_4 + H_2O$, aus, die bei 100°

schmelzen, ihr Wasser verlieren und dann die Säure, H_3AsO_4, im krystallinischen Zustand liefern. Die trockene Säure zerfliesst an feuchter Luft und löst sich leicht in Wasser zu einer sauer reagirenden, metallisch schmeckenden Lösung. Von schwefliger Säure wird sie leicht zu arseniger Säure, von Kohle und Metallen beim Erhitzen unter Entwickelung von Knoblauchgeruch zu Arsen, von nascirendem Wasserstoff zu Arsenwasserstoff reducirt. Wegen ihrer leichten Abgabe von Sauerstoff wirkt die Arsensäure als kräftiges Oxydationsmittel.

Ihre Salze, die Arsenate, sind den Phosphaten sehr ähnlich. Die primären Salze sind in Wasser löslich und haben eine saure Reaction. Von den secundären und tertiären Salzen sind nur die der Alkalien, und zwar mit alkalischer Reaction, in Wasser löslich. Silbernitrat gibt mit den löslichen Arsenaten einen rothbraunen Niederschlag von Silberarsenat Ag_3AsO_4. Aus angesäuerter wässeriger Lösung wird Arsensäure und ihre Salze gleich der arsenigen Säure durch Schwefelwasserstoff als gelbes Schwefelarsen As_2S_3 gefällt, wobei zunächst unter Abscheidung von Schwefel Reduction der Arsensäure zur arseniger Säure erfolgt ($H_3AsO_4 + H_2S = H_3AsO_3 + H_2O + S$), die dann weiter gegen H_2S, wie oben angegeben, reagirt. Mit Magnesiumsulfat geben die mit Ammoniak und Chlorammon versetzten Arsenate einen krystallinischen Niederschlag von Magnesium-Ammoniumarsenat $Mg(NH_4)AsO_4$, dem entsprechenden phosphorsauren Salz ähnlich.

Wird Arsensäure auf 140—180° erhitzt, so entsteht unter Austritt von Wasser

Pyroarsensäure, $H_4As_2O_7$, in harten glänzenden Prismen, welche bei 206° wiederum Wasser verliert und in

Metaarsensäure, $HAsO_3$, eine perlmutterglänzende Masse, übergeht.

Verbindungen mit Schwefel.

Arsendisulfid, As_2S_2, findet sich als das Mineral Realgar in schön rothen Krystallen und kann durch Zusammenschmelzen der entsprechenden Mengen Arsen und Schwefel erhalten werden.

Arsentrisulfid, Dreifach-Schwefelarsen, As_2S_3, auch Auripigment, Operment, Rauschgelb, gelbes Arsenikglas genannt, findet sich in glänzenden, gelben, rhombischen Prismen und wird auch durch Zusammenschmelzen der entsprechenden Mengen Arsen und Schwefel dargestellt. Es ist in Wasser und Salzsäure unlöslich, wird aber von concentrirter Salpetersäure zu Arsensäure und Schwefelsäure oxydirt und löst sich in Alkalien und Schwefelalkalien. Während das natürliche Auripigment kaum giftige Eigenschaften besitzt, gehört das auf trockenem Wege künstlich dargestellte wegen seines Gehaltes an Arsenik zu den heftigsten Giften.

Künstlich erhält man auch As_2S_3 als gelbes, amorphes Pulver durch Fällen einer angesäuerten Lösung von arseniger Säure oder Arsensäure (siehe oben) mittelst Schwefelwasserstoff.

Arsenpentasulfid, Arsensulfid, As_2S_5, kommt in der Natur nicht vor. Man erhält es durch Einleitung von Schwefelwasserstoff in Kaliumarsenatlösung, wobei Kaliumsulfarsenat, K_3AsS_4 (siehe unten), entsteht, woraus Salzsäure Arsenpentasulfid als hellgelbes Pulver fällt:

$$K_3AsO_4 + 4H_2S = K_3AsS_4 + 4H_2O$$
$$2K_3AsS_4 + 6HCl = 6KCl + 3H_2S + As_2S_5.$$

Leitet man Schwefelwasserstoff in eine freie Arsensäure haltende Lösung, so entsteht zunächst Trübung von ausgeschiedenem Schwefel und erst nach längerem Einleiten Fällung von Arsentrisulfid, indem der Schwefelwasserstoff zuerst die Arsensäure zu arseniger Säure reducirt:

$$As_2O_5 + 2H_2S = As_2O_3 + 2H_2O + 2S.$$
$$As_2O_3 + 3H_2S = As_2S_3 + 3H_2O.$$

Sulfosäuren und **Sulfosalze** des Arsens. Ebenso wie den Oxyden analoge Sulfide des Arsens, existiren auch den sauerstoffhaltigen Arsensalzen entsprechende schwefelhaltige Arsensalze, welche sich von folgenden unbekannten Säuren ableiten:

Schwefel-, Thio- oder Sulfarsenige Säure, H_3AsS_3.
Schwefel-, Thio- oder Sulfarsensäure, H_3AsS_4.

Die Salze dieser Säuren erhält man durch Lösen der entsprechenden Sulfide in Kalium- oder Ammoniumsulfidlösung, Abdampfen etc.

Z. B. $As_2S_3 + 3K_2S = 2K_3AsS_3$, Kaliumsulfarsenit.
$As_2S_5 + 3K_2S = 2K_3AsS_4$, Kaliumsulfarsenat.
$As_2S_5 + 3(NH_4)_2S = 3(NH_4)_3AsS_4$, Ammoniumsulfarsenat.

Verbindungen des Arsens mit organischen Körpern.

Arsine heissen die vom Arsenwasserstoff AsH_3 sich ableitenden Verbindungen, welche den Aminen, Phosphinen und Stibinen entsprechen. Es sind nur tertiäre Arsine bekannt, d. h. solche Derivate des AsH_3, in welchen alle 3 Wasserstoffatome durch Kohlenwasserstoffreste (Radicale) ersetzt sind. Die Arsine besitzen keine basischen Eigenschaften mehr.

Arsoniumverbindungen leiten sich von den hypothetischen Arsoniumsalzen, den Ammoniumsalzen entsprechend ab, deren Wasserstoff durch Kohlenwasserstoffreste ersetzt ist. Auch Derivate des hypothetischen Arsoniumhydroxyds, AsH_4OH, sind bekannt.

Arsentrimethyl, $As(CH_3)_3$, ist eine farblose, bei 220° siedende Flüssigkeit, welche man aus Zinkmethyl mit Arsentrichlorid erhält: $2AsCl_3 + 3Zn(CH_3)_2 = 3ZnCl_2 + 2As(CH_3)_3$. Es verbindet sich mit Sauerstoff zu Trimethylarsinoxyd, $As(CH_3)_3O$, mit den Halogenen zu $As(CH_3)_3Cl_2$ etc. Mit Methyljodid verbindet es sich direct zu Tetramethylarsoniumjodid, $As(CH_3)_4J$, das in farblosen Tafeln krystallisirt. Durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd wird dieses in Tetramethylarsoniumhydroxyd, $As(CH_3)_4.OH$, übergeführt, welches sich genau wie die entsprechende Ammoniumverbindung verhält. Dieselben Verbindungen sind vom Antimon bekannt.

Dimethylarsin- oder Kakodylverbindungen. Die einwerthige, im freien Zustande nicht bekannte Gruppe $-As(CH_3)_2$ besitzt im Gegensatze zum Arsentrimethyl einen stark basischen Charakter und vermag eine Reihe giftiger Verbindungen zu bilden, welche wegen ihres äusserst widerlichen Geruches Kakodylverbindungen (κακος und οϑειν) genannt worden sind.

Diarsendimethyl, Kakodyl, $(CH_3)_2As-As(CH_3)_2$, ist eine farblose, höchst übelriechende, bei 170° siedende Flüssigkeit, welche sich leicht an der Luft selbst entzündet.

Kakodyloxyd, Alkarsin, $\begin{matrix}(CH_3)_2As\\(CH_3)_2As\end{matrix}>O$, bildet eine farblose, bei 150° siedende Flüssigkeit, welche äusserst widerlich riecht.

Beide Verbindungen entstehen bei der Destillation von trockenen Acetaten mit Arsentrioxyd, z. B. in

$$4CH_3-COOK + As_2O_3 = \begin{matrix}(CH_3)_2As\\(CH_3)_2As\end{matrix}>O + 2K_2CO_3 + 2CO_2.$$

(Nachweis von Acetaten durch Arsentrioxyd.)

Kakodylsäure, $(CH_3)_2AsO(OH)$, entsteht durch langsame Oxydation des Kakodyloxyds an der Luft und krystallisirt in grossen, geruchlosen, nicht giftigen Prismen.

Erkennung der Arsenverbindungen.

a) Charakteristisch ist der knoblauchartige Geruch des Arsens beim Verbrennen, den auch alle seine Verbindungen beim Glühen mit Soda und Kohle geben.

b) Aus seinen Lösungen wird das Arsen durch Schwefelwasserstoff als gelbes Arsentrisulfid gefällt, welches sich durch seine Unlöslichkeit in heisser Salzsäure und seine Löslichkeit in Ammoniak von anderen gelben Sulfiden (Sb_2S_3, SnS_2, CdS) unterscheidet.

c) Das getrocknete Arsensulfid, sowie alle anderen Verbindungen des Arsens geben, in einem unten zugeschmolzenen Glasröhrchen mit Natriumcarbonat und Kaliumcyanid erhitzt, Arsenmetall, welches sich in dem oberen kälteren Theile der Röhre als Arsenspiegel absetzt.

d) Selbst unwägbare Mengen von Arsen und dessen Verbindungen lassen sich durch Darstellung des Arsenwasserstoffes und den daraus erhaltbaren Arsenspiegel nachweisen (Marsh'sche Arsenprobe).

e) Stannochlorid, in concentrirter Salzsäure gelöst, scheidet aus der salzsauren Lösung vieler Verbindungen, wenn sie auch nur Spuren von Arsenverbindungen enthalten, bei Abwesenheit von Salpetersäure metallisches Arsen ab, kenntlich an der Braunfärbung der vorher farblosen Lösung (Bettendorf'sche Arsenprobe des deutschen Arzneibuches).

C. Arnold.

Baryum (Ba = 137), Leichtmetall aus der Gruppe der Erdalkalimetalle. Es findet sich in der Natur nicht in freiem Zustande; die wichtigsten Erze sind Witherit ($BaCO_3$) und Schwerspat ($BaSO_4$). Von dem hohen spec. Gewicht des letzteren, sowie einiger anderen Baryum-Verbindungen, wird der Name des Metalls (βαρύς = schwer) abgeleitet. Als Material für die Darstellung der Baryum-Verbindungen benützt man sowohl Witherit, als Schwerspat. Ersterer wird durch Lösen in Säuren in die einzelnen Salze übergeführt, letzterer zunächst durch Reduction mit Kohle in Baryumsulfid umgewandelt, das in Säuren löslich ist. Das metallische Baryum erhält man durch Elektrolyse des geschmolzenen Chlorbaryums, oder durch Einwirkung heiss gesättigter Chlorbaryumlösung auf Natriumamalgam, Waschen des erhaltenen Amalgams mit wenig Wasser und Erhitzen im Wasserstoffstrom. Es bildet ein gelbes, glänzendes, an der Luft nicht haltbares Metall vom spec. Gewicht = 3·6, das bei Rothglut schmilzt, nur schwer verdampfbar ist und Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr energisch unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung von Baryumhydroxyd zersetzt.

Baryum-Verbindungen. In den meisten seiner Verbindungen tritt das Baryum als zweiwerthiges Element auf. Die löslichen Baryumverbindungen sind durchwegs giftig, u. zw. gehören sie nach OEFELE zur Gruppe der cardiostatischen Mittel; als physiologisches Antidot wird Kaliumsulfat bezeichnet. Die Abscheidung des Baryums erfolgt durch Fäces, Urin und Speichel; bei Todesfällen nach Baryum erfolgt der Nachweis des Metalles auch im Magen- und Darminhalt.

Zum Nachweis von Baryum in Lösung dienen folgende Reactionen. Durch Schwefelsäure oder lösliche Sulfate, selbst Strontiumsulfat, wird weisses, in Wasser und Säuren unlösliches Baryumsulfat abgeschieden; die Ausscheidung wird durch Zusatz von etwas Alkohol begünstigt. Mit chromsaurem Kali entsteht ein gelblicher, in Säuren löslicher Niederschlag von chromsaurem Baryum. Durch Kieselflusssäure wird weisses Kieselfluorbaryum SiF_6Ba gefällt. Flüchtige Baryum-Verbindungen färben die Flamme des Weingeist- oder Bunsenbrenners gelbgrün; das Spectrum zeigt mehrere rothe und grüne Linien, von denen besonders die rothe Baryumlinie ε (zwischen α Wasserstoff und der gelben Natriumlinie) und die grünen Linien δ und α besonders hervortreten. In Wasser unlösliche Baryumverbindungen sind theils in Säuren löslich (Chromat etc.) und können in salzsaurer Lösung durch Schwefelsäure nachgewiesen werden, theils auch in Säure unlöslich (Sulfat). In letzterem Falle wird durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali-Natron ein Gemenge aus Baryumcarbonat und den Alkalisulfaten dargestellt, die aus der Schmelze durch sorgfältiges Auswaschen mit Wasser zunächst völlig entfernt werden müssen; der Rückstand wird in Salzsäure gelöst und die Lösung zur Anstellung der Baryum-Reactionen benützt. Für den gerichtlichen Nachweis des Baryums aus Mageninhalt etc. ist sowohl der nach Zerstörung der organischen Substanz und nachfolgender Filtration verbleibende Rückstand (A), als das Filtrat (B) sammt Waschwässern zu benützen. Der Rückstand wird bis zur völligen Verbrennung der organischen Substanz unter Luftzutritt erhitzt, ein eventuell bleibender weisser Rückstand, mit kohlensaurem Kali-Natron geschmolzen, die Schmelze mit Wasser extrahirt, darnach mit Salpetersäure oder Salzsäure aufgenommen, durch wiederholtes Einleiten von Schwefelwasserstoff etwa vorhandenes Blei völlig ausgefällt, das vollkommen klare Filtrat concentrirt, und mit den obigen Reagentien geprüft. Aus dem Filtrat B wird, wenn nöthig, durch Schwefelwasserstoff alles Fällbare gefällt, dann filtrirt, eingeengt und mit SO_4H_2 versetzt; ein Niederschlag von $BaSO_4$ kann als solcher durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali-Natron etc., oder durch Reduction (mit Kohle) zu Baryumsulfid, Lösen desselben in Salzsäure etc. identificirt werden.

Oxyde des Baryums. Baryumoxyd, Aetzbaryt, BaO, entsteht durch Glühen von Baryumnitrat als hellgraue, amorphe Masse, die im Knallgasgebläse schmelzbar ist; beim Behandeln mit Wasser geht es unter lebhafter Wärmeentwicklung in Baryumhydroxyd $Ba(OH)_2$ über — ein weisses Pulver von stark alkalischer Reaction, dessen wässerige Lösung unter dem Namen Barytwasser in der chem. Analyse zum Nachweis von Kohlensäure dient.

Baryumsuperoxyd, BaO_2, entsteht durch Erhitzen von Baryumoxyd an der Luft oder im Sauerstoffstrom. Zur Reinigung wird es mit Wasser zu einem Brei angerührt, den man in sehr verdünnte Salzsäure bis nahe zur Sättigung einbringt; durch Zusatz von überschüssigem Barytwasser scheidet sich die Verbindung $BaO_2 + 8\ H_2O$ in Krystallen aus, die beim Erwärmen Wasser abgeben und zu einem weissen Pulver zerfallen. Man benutzt es zur Darstellung von Sauerstoff, indem es sowohl beim Erhitzen für sich, als auch beim Erwärmen mit Oxysäuren, nach KASSNER auch beim Zusammenbringen mit Ferricyankalium und Wasser unter Abgabe von Sauerstoff in Baryumoxyd übergeht.

Baryumsulfid, Schwefelbaryum, BaS, entsteht, wenn man Schwefelwasserstoff oder Schwefelkohlenstoff über schwach glühendes Baryumoxyd leitet, ferner durch Reduction von Baryumsulfat, am besten in der Art, dass man $BaSO_4$ mit Leinöl zu einem Teig anrührt, aus dem Cylinder geformt werden, die zwischen Holzkohleschichten geglüht werden; es bildet ein weisses, bis röthlich weisses Pulver, das durch Wasser in Baryumhydroxyd und Baryumhydrosulfid, $Ba(SH)_2$, zerfällt. Therapeutische Anwendung findet es, namentlich in Nordamerika, gegen Syphilis und Scrophulose; wichtiger ist die von WINKLER empfohlene Anwendung zur Darstellung arsenfreien Schwefelwasserstoffs zu Zwecken der gerichtlich chemischen Untersuchung.

Baryumchlorid, Chlorbaryum, Cl_2Ba, wird durch Lösen von Witherit in Salzsäure, nach einer älteren Methode auch durch Glühen von Baryumsulfat mit Kohle und Manganchlorür dargestellt. Beim Abdampfen der wässerigen Lösung krystallisirt es mit $2\ H_2O$ in grossen, rhombischen Tafeln, die in Wasser leicht, in Weingeist fast nicht löslich sind und sich durch bitteren, scharf salzigen Geschmack auszeichnen. Beim Erhitzen auf 110° verliert es sein Krystallwasser, bei Rothglut schmilzt es ohne Zersetzung. Innerlich genommen, wirkt es als Herzgift; es hebt die Muscarin- und Chloral-Wirkung auf. Medicinische Anwendung findet es bei Scrophulose, Gelenksrheumatismus etc., in der Technik wird es als Mittel gegen Kesselstein, in der Industrie zur Herstellung von Permanentweiss, in der Chemie als Reagens auf Schwefelsäure und Sulfate gebraucht.

Aehnliche Eigenschaften zeigt das Baryumnitrat, $Ba(NO_3)_2$, weisse, wasserlösliche Krystalle, die hauptsächlich in der Feuerwerkerei zur Erzielung grüner Feuerwerksätze angewendet werden.

Baryumsulfat, schwefelsaures Baryum, $BaSO_4$, ist die schwerstlösliche Baryumverbindung. In der Natur kommt es als Schwerspat vor; künstlich wird es durch Fällung einer Baryumsalzlösung mit Schwefelsäure oder einem löslichen Sulfat als schweres, weisses Pulver erhalten; dasselbe ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich. Da es grosse Deckkraft besitzt und durch Schwefelwasserstoff nicht verändert wird, so findet es unter dem Namen Permanentweiss vielfach an Stelle von Bleiweiss als Malerfarbe Verwendung. Wegen seiner Unlöslichkeit ist es das mindestgiftige unter den Baryumsalzen; man sucht deshalb bei Baryum-Vergiftungen im Organismus dieses Salz zu erzeugen, was durch Eingabe von Natrium- und Magnesiumsulfat, die gleichzeitig als Abführmittel wirken, erreicht wird. Ueber die Erscheinungen und Behandlung der Baryumvergiftung vergleiche den Artikel Baryum im Band Pharmakologie.

A. KWISDA.

Benzolderivate. In der Chemie der Kohlenstoffverbindungen unterscheidet man seit langem zwei Classen, und zwar das Gebiet der Fettchemie und das der aromatischen Chemie. Alle Derivate des ersten Theiles führt man jetzt auf das Methan, des zweiten auf das Benzol zurück.

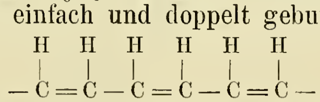
Die Fettchemie hat ihren Namen daher, weil zu ihr die schon seit langem sehr genau untersuchten Fette nebst ihren Derivaten gehören. Diese nicht gerade elegante Bezeichnung wird jetzt dadurch verschleiert, dass man diese Körper als zur aliphatischen Reihe (ἄλειφαρ, das Fett) gehörig bezeichnet. Damit im Zusammenhange nennt man auch die Kohlenwasserstoffreste dieses Theiles der organischen Chemie A l k y l e. Alkylirte Derivate, die auch zahlreich in der aromatischen Chemie dargestellt werden können, sind darnach solche, in welchen Wasserstoffatome irgend einer Verbindung durch Methyl, Aethyl etc. vertreten sind.

Die aromatische Chemie, die man heute also auch als Chemie der Benzolderivate bezeichnen kann, hat ihren Namen daher, dass die ersten Körper, die zu dieser Reihe gehören, aus wohlriechenden Substanzen, wie Benzoësäure, und aus verschiedenen aromatischen Oelen und Balsamen gewonnen worden sind.

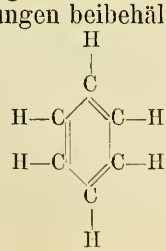
Die Einreihung dieser Classe ins System der organischen Chemie unter Zugrundelegung der in der aliphatischen Reihe als giltig erkannten Gesetze hat ausserordentliche Mühe gemacht, ist aber dann in der allerglänzendsten Weise von Kekulé gelöst worden. Kekulé hatte in Erweiterung der Anschauungen von Gerhardt und Laurent bekanntlich zuerst die Lehre von der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffatoms aufgestellt, und damit das Methan CH_4 zum Ausgangspunkt der ganzen organischen Chemie gemacht, indem er zeigte, dass durch Vertretung der Wasserstoffatome desselben durch andere Atome und Atomcomplexe, wenn man zugleich die Vorstellung von doppelt und dreifach gebundenen Kohlenstoffatomen einführt, sich alle zur Fettreihe gehörigen Substanzen ableiten lassen.

Die Zusammensetzung der Körper der Benzolreihe liess sich aber auf diese Art mit der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffatoms nicht vereinbaren. Doch auch diese Verhältnisse klärte Kekulé vor nunmehr 31 Jahren auf, indem er auf Grund eines damals sehr dürftigen Materials, — es waren nur 67 Körper der aromatischen Reihe gut bekannt, — die Anschauung von der ringförmigen Bindung des Atomcomplexes im Benzol entwickelte. Damit bleibt dann die Vorstellung von der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffatoms auch für die aromatischen Körper erhalten, und damit wird zugleich das Benzol in der aromatischen Reihe in demselben Sinne Stammsubstanz, wie es in der aliphatischen Reihe das Methan ist.

Die Analyse und Moleculargewichtsbestimmung des Benzols ergeben, dass ihm die Summenformel C_6H_6 zukommt. Denkt man sich nun die Kohlenstoffatome abwechselnd je einfach und doppelt gebunden, so führt das zu dem Schema



in welchem je eine Valenz der endständigen Kohlenstoffatome ungesättigt bleibt. Lässt man diese beiden Valenzen sich gegenseitig ausgleichen, so kommt man zu einem ringförmigen Atomcomplex, der, indem man die graden Striche als Ausdruck der Bindungen beibehält, zu einem Sechseckschema wird



in welchem durch die abwechselnd einfache und doppelte Bindung die Vierwerthigkeit des Kohlenstoffatoms zum Ausdruck kommt.

Diese Auffassung von der Bindung der Atome im Benzol hat etwas so genial einfaches, dass man die Schwierigkeiten bei der Aufstellung derselben nur zu sehr zu übersehen geneigt ist. Zur Zeit ihrer Aufstellung war z. B. durchaus noch nicht allgemein angenommen, dass im Benzol je ein Wasserstoffatom mit einem Kohlenstoffatom verbunden sei, oder wie man das auch ausdrückt, dass im Benzol alle 6 Wasserstoffatome gleichwerthig seien. Nothwendig ist das ja durchaus nicht. Im Tetramethylmethan, z. B.:

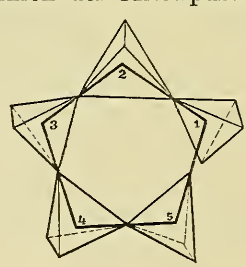
$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$

sind 5 Kohlenstoffatome und 12 Wasserstoffatome vorhanden, und trotzdem sitzt an dem einen Kohlenstoffatom kein einziges von den letzteren.

Die ersten 10 Jahre nach Bekanntwerden der Kekulé'schen Idee ist von den verschiedensten Seiten versucht worden dieselbe zu variiren, in der Hoffnung etwas besseres an ihre Stelle setzen zu können. Dies ist in keiner Weise gelungen, und heute sind die Aussichten auf einen Umsturz der Kekulé'schen Grundidee als geschwunden zu bezeichnen.

Sehr viel bemängelt wurde, dass das Schema die Lage der 6 Kohlenstoffatome in einer Ebene, nicht im Raume annimmt, was mit unserer Ansicht von der wirklichen Lagerung der Atome wenig übereinzustimmen scheint. Doch hat später Baeyer darauf aufmerksam gemacht, dass die Vorstellung von der ebenen Lage der sechs Kohlenstoffatome sich sehr wohl mit unseren räumlichen Anschauungen vereinigen lässt.

Wir stellen uns doch das Kohlenstoffatom als Mittelpunkt eines regulären Tetraëders vor, an dessen vier Ecken im Methan z. B. 4 Wasserstoffatome sitzen. Denkt man sich nun fünf Tetraëder an einander gehängt, so findet man, dass die Verbindungslinien der Mittelpunkte derselben



fast vollständig ein reguläres Fünfeck bilden, aber auch bei sechs Tetraëdern ist die Abweichung vom regulären Sechseck noch keine bedeutende.

Darnach sollte allerdings ein Ring von fünf Kohlenstoffatomen der besonders beständige sein. Versucht man jedoch die Werthigkeiten in einem solchen ähnlich wie im Benzol zu vertheilen, so führt das zu einem so unregelmässigen Schema, dass man von vornherein sagen kann, dass in einem derartigen Kohlenwasserstoff kein Bestreben zum ringförmigen Atomschluss vorhanden sein wird.

Wir gehen nun zur Betrachtung der wichtigsten Unterschiede im Verhalten der aromatischen und der aliphatischen Körper über.

Der Benzolkern zeichnet sich durch eine grosse Widerstandsfähigkeit gegenüber den verschiedensten Reagentien aus, so wirkt Salpetersäure auf ihn nicht oxydirend, sondern bewirkt den Ersatz eines oder mehrerer Wasserstoffatome durch die Nitrogruppe NO_2, so dass nitrirte Benzolderivate, im Gegensatz zu denen der aliphatischen Reihe, sehr leicht zu erhalten sind. Treten Clor, Brom, Jod oder der Rest der Schwefelsäure — die einwerthige Sulfogruppe SO_3H — an die Stelle von Wasserstoffatomen, so werden diese

Atome oder Atomcomplexe durch Kochen mit Basen etc. nicht beeinflusst, erst beim Schmelzen mit den Alkalien, also in hoher Temperatur, treten Umsetzungen ein.

Ersetzt man ein oder mehrere Wasserstoffatome des Benzolkerns durch die Hydroxylgruppe, so kommt man zu den Phenolen, die sich in den meisten Beziehungen ganz verschieden von den ihnen eigentlich entsprechenden Alkoholen der aliphatischen Reihe verhalten.

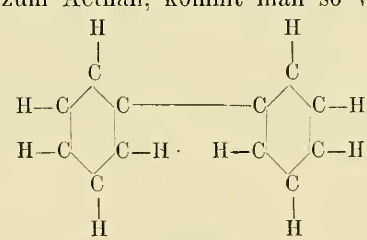
Der Ersatz von Wasserstoffatomen durch Alkylreste führt zu den Homologen. In den so herangebrachten Alkylresten können auch wieder doppelte Bindungen vorkommen. Z. B. ist Styrol Phenyläthylen, $C_6H_5.CH:CH_2$. Phenyl bezeichnet den Benzolrest C_6H_5, Phenylen den zweiwerthigen Rest C_6H_4, während man jede einzelne CH-Gruppe, welche den Benzolring bildet, als Methingruppe bezeichnet.

Auch nach dem Eintritt aliphatischer Seitenketten bewahrt der Benzolring seine Eigenthümlichkeiten. Führt man in solche Verbindungen z. B. Chlor ein, so wird es im Kern sehr fest haften, kaum austauschbar sein, in der Seitenkette dagegen mit Leichtigkeit, z. B. sich durch die Hydroxylgruppe ersetzen lassen.

Homologe des Benzol mit aliphatischen Seitenketten sind z. B.

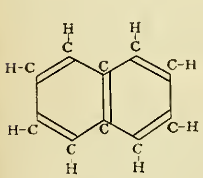
$C_6H_5.CH_3$ Toluol. $\quad C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$ Xylol. $\quad C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases}$ Trimethylbenzol. u. s. w.

aber Benzol kann sich auch in Form von Benzolresten an einander hängen, und wie vom Methan zum Aethan, kommt man so von ihm zum Diphenyl:

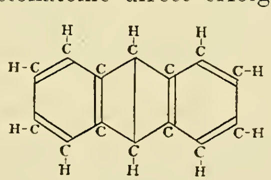


Diphenyl.

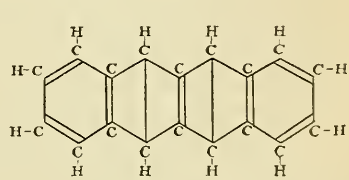
Jedoch der Zusammenhang mehrerer Benzolreste kann auch durch Vermittelung der Kohlenstoffatome direct erfolgen, das führt dann zu



Naphtalin $C_{10}H_8$

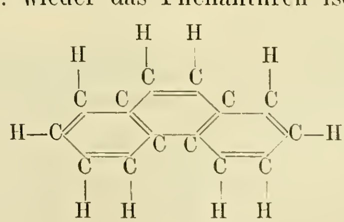


Anthracen $C_{14}H_{10}$



Chrysen $C_{18}H_{12}$

Dem Anthracen ist z. B. wieder das Phenanthren isomer u. s. w.



Phenanthren.

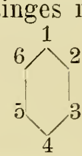
Die weitere Ueberlegung hinsichtlich der Möglichkeit von Isomerien führt nun zu Folgendem: Erstens können sie durch Isomerien der Seitenketten veranlasst sein, und entsprechen völlig den Verhältnissen der aliphatischen Reihe, z. B.

$C_6H_5.CH_2CH_2.CH_3$	$\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$	$C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}$	$C_6H_3.(CH_3)_3$
Propylbenzol	Isopropylbenzol	Methyläthylbenzol	Trimethylbenzol.

Zweitens kann der Ersatz eines Wasserstoffatoms entweder im Kern oder in der Seitenkette stattfinden, z. B.

$C_6H_4Cl.CH_3$	und	$C_6H_5.CH_2Cl$	oder	$C_6H_5.COO.CH_3$	und	$C_6H_5.CH_2.COOH.$
Chlortoluol.		Benzylchlorid.		Benzoësäuremethylester.		α-Toluylsäure.

Ein weit grösseres Interesse als die erwähnten Arten von Isomerien bietet nun die den Benzolderivaten eigenthümliche Ortsisomerie. Bezeichnet man die 6 Kohlenstoffatome des Ringes mit Zahlen



so sieht man sofort, dass der Ersatz eines Wasserstoffatoms durch andere Atome oder Atomcomplexe nur ein Substitutionsproduct liefern wird, dagegen werden beim Ersatz zweier Wasserstoffatome stets drei isomere Körper erhalten werden müssen, je nachdem sich die Substituenten in den Stellungen 1, 2; 1, 3 oder 1, 4 befinden. Schon Kekulé hat dafür die Namen Orthostellung, Metastellung, Parastellung eingeführt. Indem nun, trotz der Unzahl der aromatischen Verbindungen, die man jetzt kennt, niemals mehr als drei Isomere bei zweifacher Substitution des Kerns erhalten worden sind, und diese Art der Isomerieerklärung, die sich auch auf mehr Substituenten ausgedehnt, als giltig erweist, in leichtester Art die sonst gar nicht übersehbare Menge von Isomeren erklärt und in ein System einzureihen gestattet, ist umgekehrt diese Vorstellung mit die sicherste Stütze der Kekulé'schen Theorie geworden.

Ursprünglich begnügte man sich damit drei solcher Reihen bei zweifacher Substitution anzunehmen, und suchte von allen aromatischen Körpern mittelst irgend welcher Derivate zu beweisen, sie gehören in diese oder jene Reihe. Sehr bald ist es aber gelungen absolute Ortsbestimmungen zu machen, so dass wir jetzt sicher wissen, dass in den sogenannten Orthoverbindungen z. B. die Substituenten an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen sitzen. In Kürze ist ein solcher Beweis bei der Phtalsäure (siehe im Artikel aromatische Säuren) angeführt worden.

Die wichtigsten Substitutionsproducte der Benzolreihe sind nun folgende:

Durch Einwirkung von Salpetersäure erhält man, wie erwähnt, die Nitroverbindungen: $C_6H_6 + HNO_3 = C_6H_5NO_2 + H_2O$; stärkere Salpetersäure, oder ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure, vermag mehr Nitrogruppen an den Kern zu bringen, und man kennt die drei Dinitrobenzole u. s. w. Durch Reductionsmittel erhält man aus den Nitroverbindungen die zugehörigen Amidoverbindungen:

$$\underset{\text{Nitrobenzol.}}{C_6H_5NO_2} + H_6 = \underset{\text{Phenylamin (Anilin).}}{C_6H_5.NH_2} + 2H_2O.$$

Das Phenylamin führt seinen Namen Anilin daher, dass es viel früher als auf dem angegebenen Wege bereits aus dem Indigo (spanisch añil) gewonnen worden ist, und sein älterer Name ist ihm erhalten geblieben. Sehr bekannt ist es geworden, weil es zu den Ausgangsmaterialien einer sehr grossen Anzahl von künstlichen Farbstoffen gehört (siehe weiterhin).

Die Wasserstoffatome der Amidogruppe sind sehr beweglich, d. h. leicht gegen Reste austauschbar. Natürlich verbinden sich die amidirten Körper

auch wegen ihres basischen Charakters mit Säuren, so liefert Anilin mit Essigsäure essigsaures Anilin. Derartige Salze verlieren, wenn man sie erhitzt, leicht einmal Wasser, und essigsaures Anilin liefert so z. B. den Körper Acetanilid, welcher unter dem Namen Antifebrin als Fiebermittel dient:

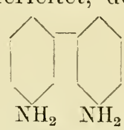
$$\underset{\text{essigsaures Anilin.}}{CH_3.COOH.H_2N.C_6H_5} = \underset{\text{Acetanilid (Antifebrin).}}{CH_3\,CO.HN.C_6H_5} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O.}$$

Zu höchst interessanten Körpern führt die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Amidoverbindungen. Lässt man sie auf Salze von diesen wirken, so erhält man Diazoverbindungen, z. B.

$$\underset{\text{Salzsaures Anilin.}}{C_6H_5.NH_2.HCl} + \underset{\text{Salpetrige Säure.}}{NOOH} = \underset{\text{Diazobenzolchlorid.}}{C_6H_5.N:N.Cl} + \underset{\text{Wasser.}}{2H_2O.}$$

Die Diazokörper an sich sind wenig beständig, aber von gradezu wunderbarer Reactionsfähigkeit nach den allerverschiedensten Richtungen. Sie spielen deshalb eine ausserordentliche Rolle nicht nur in der theoretischen Chemie, sondern auch in der chemischen Grossindustrie.

Denken wir uns ein Doppelanilin, also den dem Anilin entsprechenden Körper, der sich vom Diphenyl herleitet, der den Namen Benzidin führt:



so kann dieser natürlich doppelt diazotirt werden, und liefert dann Tetrazoverbindungen. Auch diese lassen sich in Farbstoffe überführen, denen die Eigenschaft zukommt, Baumwolle direct, d. h. ohne Beizen, zu färben. Bis zu ihrer Entdeckung im Jahre 1884 waren solche Farbstoffe überhaupt nicht bekannt, sie haben natürlich einen vollständigen Umschwung in der Baumwollfärberei herbeigeführt.

Wir haben schon das Toluol als Homologes des Benzols erwähnt, $CH_3.C_6H_5$. Denken wir uns im Methylrest weitere Wasserstoffatome durch Phenyl ersetzt, so erhalten wir z. B. das Triphenylmethan

$$H-C\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_5.\end{cases}$$

Dieser Kohlenwasserstoff ist speciell Stammsubstanz einer bedeutenden Anzahl sehr bekannter Farbstoffe.

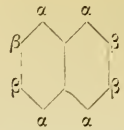
Bei nur wenigen von ihnen folgt das aus der Art ihrer Darstellung, während es bei den anderen mittelst höchst scharfsinniger analytischer Verfahren durch allmähligen Abbau des Molecüls bis zum Kohlenwasserstoff hat bewiesen werden müssen. So lagen z. B. die Verhältnisse beim Fuchsin oder Rosanilin. Die Aufklärung der Constitution dieses Farbstoffes hat über 25 Jahre erfordert. Man stellt ihn durch Oxydation eines Gemisches von Anilin und dessen nächstem Homologen, dem Toluidin dar:

$$\underset{\text{Anilin.}}{C_6H_5.NH_2} + \underset{\text{Toluidin.}}{2\,C_6H_4{<}^{CH_3}_{NH_2}} + O_3 = \underset{\text{Rosanilin.}}{C_{20}H_{21}N_3O} + 2\,H_2O.$$

Die aufgelöste Formel des Rosanilins und zweier ihm sehr nahe stehenden Farbstoffe ist folgende, wodurch eben ihr Zusammenhang mit dem Triphenylmethan erwiesen wird:

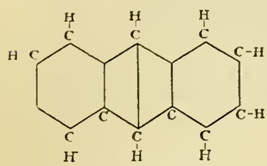
$$\underset{\text{Rosanilin.}}{HO-C\begin{cases}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.CH_3.NH_2\end{cases}} \qquad \underset{\text{Rosolsäure.}}{C\begin{cases}C_6H_4.OH\\C_6H_4.OH\\C_6H_4.CH_3.O\end{cases}} \qquad \underset{\text{Aurin.}}{C\begin{cases}C_6H_4.OH\\C_6H_4.OH\\C_6H_4\ O\end{cases}}$$

Beim Naphtalin:

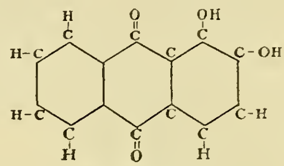


zu dem wir jetzt übergehen, existiren die Monoderivate bereits in 2 Modificationen, die man als α- und β-Modification unterscheidet. Das Naphtalin ist ebenfalls Ausgangsmaterial vieler Farbstoffe.

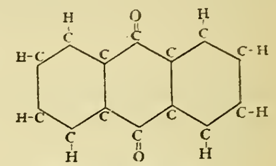
In den weitesten Kreisen bekannt ist ein Farbstoff, der sich vom Anthracen herleitet:



Anthracen



Anthrachinon

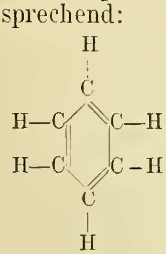


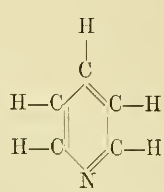
Bioxyanthrachinon (Alizarin).

Gräbe und Liebermann hatten gefunden, dass der in der Krappwurzel sich findende rothe Farbstoff, das Alizarin, unschwer in Anthracen übergeführt werden kann. Im Anschluss daran gelang ihnen dann die Synthese des Alizarins aus Anthracen, welches sich im Steinkohlentheer findet, indem sie den Kohlenwasserstoff zu Anthrachinon oxydirten, und in diesem sodann zwei Wasserstoffatome durch die Hydroxylgruppe ersetzten.

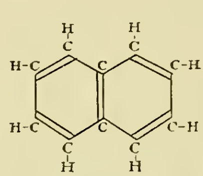
Die aromatischen Säuren und Aldehyde sind in besonderen Artikeln (siehe dort) abgehandelt worden.

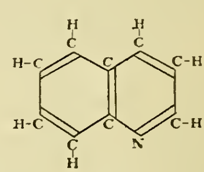
Die Kekulé'sche Vorstellung von der ringförmigen Bindung von Atomcomplexen hat mit der Zeit eine bedeutende und ihrerseits wiederum bahnbrechende Erweiterung erfahren, da man sich darüber klar wurde, dass ringförmige Atomcomplexe nicht nur aus der Methingruppe CH zusammengesetzt zu sein brauchen. Diese ist doch dreiwerthig, und so vermag an ihre Stelle z. B. ein Stickstoffatom zu treten. Das führt dann zum Pyridin, als dem Benzol entsprechend, und dem Chinolin, als dem Naphtalin in gleicher Weise entsprechend:





Benzol und Pyridin.





Naphtalin und Chinolin.

Nunmehr kennt man auch Ringe der allerverschiedensten Art, in denen sich auch Sauerstoffatome, Schwefelatome u. s. w. an der Ringbildung betheiligen.

Die doppelten Bindungen im Benzolkern lassen sich ganz oder theilweise aufheben, und die Untersuchungen der letzten Jahre haben gezeigt, dass die grosse Classe der Terpene, $C_{10}H_{16}$, zurückzuführen ist auf einen Benzolkern, in dem eine doppelte Bindung gelöst, der also um zwei Wasserstoffatome reicher ist, während in der Classe der Campher meist 2 doppelte Bindungen gelöst sind, diese also vom tetrahydrirten Benzol deriviren. Das Nähere darüber siehe in den betreffenden Artikeln. LASSAR-COHN.

Benzyl- und Benzoylverbindungen. Die Substitutionsproducte der Homologen des Benzols existiren in 2 scharf unterschiedenen Classen. Der Einfluss des Substituenden auf den Charakter der Verbindung ist fundamental verschieden, je nachdem er in den Kern oder in die Seitenkette eintritt.

Die Halogenderivate des Toluols z. B., deren Halogenatome im Kerne haften:

$$C_6H_4ClCH_3 \qquad C_6H_4Br.CH_3$$

sind von den aliphatischen Halogenderivaten durch ihre Reactionsträgheit durchaus verschieden. Die Halogenatome sind in diesem derart festgebunden, dass sie in glatter Umsetzung gegen Hydroxyl, Amid, Cyan u. s. f. kaum ausgetauscht werden können — Reactionen, die bei den Halogenalkylen mit grösster Leichtigkeit vor sich gehen.

Verbindungen ganz anderer Art sind diejenigen Halogenderivate, welche das Halogenatom in der Seitenkette — gewissermaassen also „aliphatisch gebunden" — enthalten, wie

$$C_6H_5CH_2Cl \qquad C_6H_5CH_2Br.$$

Ihre Halogenatome sind beweglich, wie diejenigen der Halogenalkyle, leicht austauschbar gegen Hydroxyl, Amid, Cyan u. s. f.

Im Gegensatz zu den kernsubstituirten Halogenderivaten sind diese in der Seitenkette halogenirten Verbindungen daher wichtige und vielgebrauchte Hilfsmittel für synthetische Arbeiten.

Für uns sind hier nur die letzteren von Interesse und sollen die wichtigsten Repräsentanten kurz beschrieben werden.

Benzylchlorid, $C_6H_5CH_2Cl$, entsteht durch Chloriren kochenden Toluols; analog entsteht Benzylbromid, $C_6H_5CH_2Br$.

Diese Verbindungen sind ihrem Verhalten nach die Halogenwasserstoffester des Benzylalkohols, $C_6H_5CH_2OH$, aus welchen sie durch Halogenwasserstoff entstehen und in welche sie durch längeres Kochen mit Wasser (besser Kaliumcarbonat) übergehen. Sie stellen farblose Flüssigkeiten dar, die schwerer als Wasser sind, unzersetzt sieden und die Schleimhäute der Nase und Augen auf das Empfindlichste reizen.

Das Chlorid siedet bei 176°, das Bromid bei 200°.

Das Benzylchlorid dient in der Technik zur Darstellung von Bittermandelöl und von Farbstoffen.

Benzalchlorid, $C_6H_5CHCl_2$ und **Benzotrichlorid,** $C_6H_5CCl_3$, entstehen bei anhaltendem Chloriren von siedendem Toluol, sowie aus den entsprechenden Sauerstoffverbindungen, dem Bittermandelöl, C_6H_5CHO und der Benzoësäure C_6H_5COOH (resp. dem Benzoylchlorid C_6H_5COCl) durch fünffach Chlorphosphor.

Es sind dem Benzylchlorid ähnliche Flüssigkeiten, welche beim Ueberhitzen mit Wasser in die zugehörigen Sauerstoffverbindungen übergehen. Das Benzalchlorid siedet bei 200°, das Benzotrichlorid bei 213—215°.

Benzyljodid, $C_6H_5CH_2J$, wird seiner grösseren Reactionsfähigkeit wegen zuweilen an Stelle von Benzylchlorid als Benzylirungsmittel benützt. Zu seiner Darstellung erhitzt man Benzylchlorid mit Jodkalium und Alkohol 20—30 Minuten auf dem Wasserbade, trennt das ölige Reactionsproduct von der wässerigen Salzlösung, lässt es in einer Kältemischung krystallisiren und reinigt es durch Umkrystallisiren aus Alkohol. Benzyljodid krystallisirt in langen, farblosen Nadeln, schmilzt bei + 24°, zersetzt sich beim Sieden, besitzt bei 25° das specifische Gewicht 1·733 und wirkt äusserst heftig zu Thränen reizend.

Benzoylverbindungen.

Benzoylverbindungen nennt man solche Verbindungen, die sich aus der Benzoësäure C_6H_5COOH herleiten lassen, die also in ihrem Molekül noch den Rest dieser Säure C_6H_5CO besitzen.

Ihr Verhalten ist bei allen Reactionen ganz das eines Säurederivates, so tritt bei allen Spaltungen Benzoësäure als Spaltungsproduct auf u. s. f.

Benzanilid, $C_6H_5CONHC_6H_5$, entsteht durch Einwirkung von Benzoylchlorid oder Benzoësäureanhydrid auf Anilin.

Farblose, perlmutterglänzende Blättchen, die bei 163° schmelzen und ohne Zersetzung destilliren. Es ist in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol leicht löslich.

Es wird als Antipyreticum in der Kinderpraxis als Ersatz des Antifebrins empfohlen.

Benzosol, Benzoylguajacol, $C_6H_4<^{OCH_3}_{C_6H_5CO_2}$, wird dargestellt, indem man Guajacol in alkoholischer Lösung durch Zusatz berechneter Mengen von Kaliumhydroxyd in Guajacolkalium überführt und dieses durch Erwärmen mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbad in Benzoylguajacol verwandelt, welches durch Umkrystallisiren gereinigt wird.

$$C_6H_4<^{OCH}_{OK_3} + ClOCC_6H_5 = KCl + C_6H_4<^{OCH_3}_{OCOC_6H_5}.$$

Das Benzosol ist ein farbloses krystallinisches Pulver ohne Geruch und Geschmack, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform, Aether und in heissem Alkohol. Es schmilzt bei 56°. Durch alkoholische Kalilauge wird es in Guajacolkalium und benzoësaures Kalium gespalten. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es mit citronengelber Farbe gelöst. Eisenchlorid gibt mit der alkoholischen Lösung keine charakteristische Färbung. Es findet medicinische Verwendung an Stelle des Guajacols und Kreosots.

Saccharin, Benzoësäuresulfinid, $C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>NH$.

Unter dem Namen Saccharin werden gegenwärtig zwei von einander sehr verschiedene Substanzen verstanden, welche wohl auseinander zu halten sind.

Die eine, das Saccharin-Peligot, von ihrem Entdecker durch Behandeln einer siedenden Lösung von Stärkezucker mit Kalk erhalten, hat die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$, steht somit den Kohlehydraten nahe, besitzt aber eigenthümlicher Weise keinen süssen, sondern schwachbitteren Geschmack. Die andere, Saccharin Fahlberg, ist ein Derivat der aromatischen Reihe von der Zusammensetzung $C_7H_5SO_3N$ und besitzt eine Süssigkeit, wie sie kein anderer bisher bekannter Körper aufzuweisen hat. Dieses letztere Präparat soll in den folgenden Zeilen kurz beschrieben werden.

Zur Darstellung des Saccharins wird vom Toluol ausgegangen. Toluol wird mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, wobei sich o- und p-Toluolsulfonsäure bilden:

$$C_6H_5CH_3 + H_2SO_4 = H_2O + C_6H_4<^{CH_3}_{SO_3H} \begin{matrix}(1) & (1)\\ (2) & (4).\end{matrix}$$

Diese Sulfonsäuren werden durch die Calciumsalze hindurch in die Natriumsalze übergeführt und diese mit Phosphortrichlorid gemischt und in das Gemisch unter beständigem Umrühren ein Chlorstrom geleitet. So entstehen die Chloride der Sulfonsäuren

$$C_6H_4<^{CH_3}_{SO_3H} + PCl_3 + Cl_2 = C_6H_4<^{CH_3}_{SO_2Cl} + POCl_3 + HCl.$$

Nach dem Abdestilliren des Phosphoroxychlorids werden die Chloride stark gekühlt, wobei das p-Toluolsulfochlorid krystallisirt, und von der flüssigen o-Verbindung durch Centrifugiren getrennt.

Das o-Toluolsulfochlorid wird nun durch Ammoniak in das o-Toluolsulfamid übergeführt:

$$C_6H_4<^{CH_3}_{SO_2Cl} + NH_3 = HCl + C_6H_4<^{CH_3}_{SO_2NH_2} \begin{matrix}(1)\\ (2),\end{matrix}$$

welches in Wasser schwer löslich ist und durch Auswaschen vom Salmiak getrennt wird.

Durch Oxydation mittelst stark verdünnter Kaliumpermanganatlösung wird das Amid in das Benzoësäuresulfinid übergeführt. Es entsteht zunächst eine Lösung des o-benzoësulfaminsauren Kaliums,

$$1.\ C_6H_4<^{CH_5}_{SO_2NH_2} + 3O = H_2O + C_6H_4<^{COOH}_{SO_2NH_2}$$

$$2.\ C_6H_4{<}{}^{COOH}_{SO_2NH_2} + KOH = H_2O + C_6H_4{<}{}^{COOK}_{SO_2NH_2},$$

welche vom abgeschiedenen Mangansuperoxyd getrennt wird. Auf Zusatz von Säuren scheidet sich nicht die freie Säure aus, vielmehr spaltet sich dieselbe in Wasser und o-Sulfaminbenzoësäureanhydrid (d. i. Benzoësäuresulfinid oder Saccharin):

$$1.\ C_6H_4{<}{}^{COOK}_{SO_2NH_2} + HCl = C_6H_4{<}{}^{COOH}_{SO_2NH_2} + KCl$$

$$2.\ C_6H_4{<}{}^{COOH}_{SO_2NH_2} = H_2O + C_6H_4{<}{}^{CO}_{SO_2}{>}NH$$

Das Saccharin ist ein weisses, schon in geringen Quantitäten sehr süss schmeckendes Pulver, das unter dem Mikroskop undeutlich krystallinisch ist. Es besitzt einen sehr schwach bittermandelölartigen Geruch, der beim Erhitzen auf 200° deutlicher hervortritt. In kaltem Wasser ist das Präparat nur wenig löslich. Die Lösung reagirt sauer und schmeckt süss. In siedendem Wasser ist es sehr gut löslich. Viel leichter aber löst es sich in Aether und Alkohol.

In chemischer Hinsicht zeigt das Saccharin alle Eigenschaften eines Säureanhydrides, dessen Hydrat nicht beständig ist. Die wässerige Lösung zunächst enthielt wahrscheinlich das o-Sulfaminbenzoësäurehydrat, welches sich indessen schon beim Eindampfen in das Anhydrid und Wasser spaltet. Auch die Auflösung des Saccharins in kohlensauren oder ätzenden Alkalien findet in der Weise statt, dass sich die Salze der o-Sulfaminbenzoësäure bilden:

$$C_6H_4{<}{}^{CO}_{SO_2}{>}NH + KOH = C_6H_4{<}{}^{COOK}_{SO_2NH_2}$$

aus denen dann durch stärkere Säuren wieder das Anhydrid abgeschieden wird.

Das Saccharin dient in der Medicin hauptsächlich zum Ersatz des Zuckers bei Diabetikern. Soweit die Erfahrungen reichen, kann es als sicher angenommen werden, dass das Saccharin nicht resorbirt wird, sondern den Verdauungscanal unverändert verlässt.

Es werden auch Verbindungen des Saccharins mit organischen Basen (Alkaloïden) dargestellt, in denen der diesen Körpern sonst eigene Geschmack wesentlich abgeschwächt ist.

Chininum saccharinicum enthält in 100 Theilen 36 Theilen Saccharin und 64 Theile Chinin. Es ist ein weisses Pulver von nur schwach bitterem Geschmack.

Morphinum saccharinicum enthält in 100 Theilen 60·9 Theile Morphin und 39·1 Theile Saccharin.

Strychninum saccharinicum enthält in 100 Theilen 64·6 Theile Strychnin und 35·4 Theile Saccharin.

Saccharin — leicht löslich ist das Natriumsalz, welches durch Neutralisiren einer verdünnten alkoholischen Saccharinlösung mit Natriumbicarbonat erhalten wird. Es enthält etwa 90% Saccharin und ist diejenige Form, in welcher das Saccharin die Verdauung gar nicht beeinflusst.

AD. KREUTZ.

Bitterstoffe. Für organische Verbindungen, deren Constitution noch unbekannt ist, gebraucht die Chemie noch immer die aus früheren Zeiten überkommene Eintheilung, welche Verbindungen von ähnlichen physikalischen Eigenschaften in Classen zusammenfasst. Eine dieser Classen bilden die Bitterstoffe. Dahin werden bitter schmeckende, in der Natur fertig gebildete Substanzen gerechnet, welche blos aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, also nicht wie die Alkaloïde Stickstoff enthalten, die ferner beim Erwärmen mit verdünnten Säuren nicht wie die Glycoside Zucker abspalten. Gemäss dieser mehr negativen Definition lassen sich für die in diese Classe gehörigen Verbindungen nicht viele gemeinsame Merkmale angeben. Sie bilden feste, krystallisirbare und auch amorphe Körper, die sich meist weder mit Säuren noch mit Basen verbinden. Durch starke Mineralsäuren, concentrirte Laugen, sowie durch Oxydationsmittel werden sie leicht verändert. Viele sind in Wasser nur wenig löslich. In Alkohol, Aether und Chloroform lösen sich die meisten leicht auf. Ihr Geschmack ist meist auffallend bitter.

Die physiologische Wirkung dieser Stoffe ist sehr verschiedenartig. Es muss diesbezüglich der pharmakologische Begriff „Bitterstoff" strenge von dem chemischen unterschieden werden. Die physiologisch fast indifferenten Amara der Pharmakologie enthalten neben anderen Substanzen geringe Mengen von meist harmlosen Bitterstoffen, welche in der Chemie mit den entschieden giftigen Stoffen wie Pikrotoxin, Santonin, Cantharidin in eine Classe gerechnet werden.

Zunächst sollen die Bitterstoffe erwähnt werden, welche in den als Amara gebräuchlichen Drogen neben anderen Substanzen enthalten sind. Da die Betheiligung dieser verschiedenen Bestandtheile an der therapeutischen Wirkung der Drogen meist noch nicht sichergestellt ist, so finden diese reinen Bitterstoffe, die überdies nur in geringer Menge darin vorkommen, keine arzneiliche Verwendung.

Erythrocentaurin, $C_{27}H_{24}O_8$, wurde aus Erythraea Centaurium und Erythraea chilensis durch Kochen mit Wasser, Verdampfen der Lösung zum Sirup, Extrahiren des letzteren mit Weingeist und Behandlung des Verdunstungsrückstandes dieser Tinctur mit Aether als krystallisirte Substanz isolirt, deren Menge $^1/_{3000}$ vom Gewichte des verwendeten Tausendguldenkrautes betrug. Bildet farblose, geruch- und geschmacklose Krystalle, die bei 136° schmelzen und sich im directen Sonnenlichte schnell roth färben. Von kaltem Wasser erfordert 1 Theil 1630 Theile, von kochendem 35 Theile, von (86%) Weingeist bei 15° 48 Theile zur Lösung.

Columbin, $C_{21}H_{22}O_7$. In der Wurzel von Jateorrhiza Calumba neben Stärkemehl, dem Alkaloïde Berberin und einer amorphen Säure, Columbosäure, bis zu 0·3 Procent der Wurzel enthalten. Durch Kochen der Wurzel mit Weingeist von 75 Procent, Abdampfen der Lösung zur Trockne, Uebergiessen des Rückstandes mit Wasser und Schütteln mit Aether erhält man nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung den Bitterstoff krystallisirt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus kochendem Aether bildet er weisse, durchscheinende Säulen oder feine Nadeln, die neutral reagiren, sehr bitter schmecken und bei 182° schmelzen. In Wasser, Weingeist und kaltem Aether sind sie nur wenig löslich. In kochendem Weingeist und Aether lösen sie sich reichlicher. Der Bitterstoff löst sich in verdünnten Laugen; Säuren fällen ihn aus der alkalischen Lösung unverändert. Von concentrirter Schwefelsäure wird er mit dunkelrother Farbe gelöst.

Gentianin (Gentisin, Gentiansäure), $C_{14}H_{10}O_5$. In der Enzianwurzel (Wurzelstock der Gentiana lutea) findet sich neben 15 Procent einer gährungsfähigen Zuckerart (Gentianose) und viel Pectin ungefähr 0·1 Procent Gentianin und fast gleich viel Gentiopikrin.

Wird der gepulverten Wurzel durch mehrtägiges Maceriren mit kaltem Wasser das darin lösliche Gentiopikrin entzogen und der ungelöste Rückstand mehrmals mit starkem Weingeist extrahirt, so erhält man aus dem Verdunstungsrückstande dieser Lösung, nach mehrmaligem Waschen mit Aether, durch Auskochen mit starkem Weingeist und Concentriren dieser Lösung das Gentianin.

Gentianin bildet lange, blassgelbe, glänzende, geruch- und geschmacklose Nadeln von neutraler Reaction, die beim Erhitzen zum Theil unzersetzt sublimiren. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, auch in heissem nur schwer löslich. Von kochendem absolutem Alkohol erfordert es 62·5 Theile, von kaltem Aether 2000 Theile zur Lösung. Es verdrängt aus Carbonaten die Kohlensäure und verhält sich gegen Basen wie eine zweibasische Säure. Durch Schmelzen mit Kali zerfällt die Verbindung in Essigsäure, Phloroglucin und Oxysalicylsäure. Die hiedurch wahrscheinliche Constitutionsformel

$$(OH)_2C_6H_3-CO-C_6H_2(CH_3)\left<\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}\right.$$

stellt das Gentianin in die Reihe der Benzolderivate. Reines Gentianin soll zu mehreren Gramm ohne Wirkung auf den thierischen Organismus sein.

Gentiopikrin, $C_{20}H_{30}O_{12}$, krystallisirt in Nadeln vom Schmelzpunkt (120—125°). Ist in Wasser leicht löslich, reagirt neutral und schmeckt rein bitter. Mit concentrirter Schwefelsäure gibt es in der Kälte eine farblose Lösung, die beim Erwärmen sich schön carminroth färbt. Gentiopikrin gehört zu den Glycosiden, da es beim Kochen mit verdünnten Säuren neben Gentiogenin (amorphes, braunes Pulver) einen gährungsfähigen Zucker abspaltet.

Gentiopikrin ist wahrscheinlich der wirksame Bestandtheil der Enzianwurzel.

Quassiin und **Pikrasmin** wurden aus dem Holze und der Rinde von Quassia amara und Picraena excelsa isolirt. Beide erwiesen sich als Gemenge verschiedener Bitterstoffe. Sie sind weder chemisch noch physiologisch genau geprüft.

An die gebräuchlichen Amara reihen sich zwei aus Bolivia eingeführte Drogen von noch nicht sichergestellter Abstammung, die unter der Bezeichnung Cotorinde und Paracotorinde im Handel vorkommen. Aus der Cotorinde wurde das Cotoïn, aus der Paracotorinde das Paracotoïn ausser anderen für die Medicin vorläufig nicht in Betracht kommenden Stoffen isolirt. Cotoïn und das als Heilmittel ähnlich wenn auch weniger wirksame und auch chemisch verwandte Paracotoïn werden seither vielfach auf ihre therapeutische Verwendbarkeit geprüft und statt der Rindentinctur als Arzneimittel empfohlen.

Cotoïn, $C_{22}H_{18}O_6$. Wird die gröblich gepulverte Cotorinde mit kaltem Aether extrahirt, die Lösung mit Petroleumäther gemischt und von der hiedurch erfolgten Abscheidung einer braunen, ölig-harzigen, noch etwas cotoïnhältigen Substanz getrennt, so erhält man bei Verdunsten circa 1·5 Procent rohes Cotoïn, das durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt werden kann. So dargestelltes Cotoïn wird von chemischen Fabriken unter der Bezeichnung Cotoïn. verum geliefert.

Cotoïn bildet blassgelbe, meist gekrümmte Prismen oder Tafeln von brennend scharfem Geschmacke, die neutral reagiren und bei 130° schmelzen. In Wasser, selbst in kochendem, ist es nur schwer löslich. Es löst sich leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol und Aceton, ist aber nahezu unlöslich in Petroleumäther. Concentrirte Salpetersäure färbt das Cotoïn blutroth, concentrirte Schwefelsäure braungelb. Die wässerige Lösung reducirt Gold- und Silbersalze schon in der Kälte. Die FEHLING'sche Lösung wird in der Kälte langsam, rasch beim Erwärmen reducirt.

Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 140° oder beim Schmelzen mit Aetzkali spaltet Cotoïn Benzoësäure ab. Durch wiederholtes Kochen des Rohcotoïns mit Wasser bildet sich das wasserärmere Dicotoïn, $C_{44}H_{34}O_{11}$, blättrige Krystalle vom Schmelzpunkt (74—77°), das neben Cotoïn in der Cotorinde vorkommt.

Paracotoïn, $C_{19}H_{12}O_6$. Bei der Extraction der Paracotorinde mit Aether erhält man eine Lösung, die nach dem Abdestilliren des Aethers einen allmälig krystallinisch erstarrenden Rückstand gibt, der nach dem Abpressen bei fractionirter Krystallisation aus heissem Alkohol zuerst Krystalle von Paracotoïn ausscheidet. Es bildet blassgelbe, geschmacklose Blättchen, die neutral reagiren, bei 152° schmelzen und sich sublimiren lassen. In Wasser ist Paracotoïn schwer löslich, in Aether, Chloroform, siedendem Alkohol leicht löslich. Concentrirte Schwefelsäure, wie Salpetersäure lösen es mit gelbbrauner Farbe. Beim Kochen mit Kalilauge liefert es Paracotoïnsäure ($C_{19}H_{14}O_7$) und Acetopiperon $C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CH_2.CO{-}CH_3$. Beim Schmelzen mit Aetzkali bildet sich Protocatechusäure.

Neben Paracotoïn kommen in der Rinde noch folgende, vorläufig für die Medicin noch bedeutungslose Stoffe vor: Hydrocotoïn, Methylhydrocotoïn, Protocotoïn, Methylprotocotoïn (Oxyleucotin), Leucotin, ätherische Oele, u. zw. Paracoten und Paracotol.

Hydrocotoïn und Protocotoïn, sowie Methylhydro- und Methylproto-Cotoïn sind bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung schon vollständig untersucht. Man hat erkannt, dass Hydrocotoïn eine Verbindung des Dimethyläthers von Phloroglucin mit dem Radical der Benzoësäure, und dass Protocotoïn eine analoge Verbindung mit dem Radical der Piperonylsäure, einem Derivat der Protocatechusäure ist. Demnach sind ihre Constitutionsformeln:

$$(CH_3O)_2(OH)C_6H_2{-}CO{-}C_6H_5, \quad (CH_3O)_2(OH)C_6H_2{-}CO{-}C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CH_2.$$

Hydrocotoïn. Protocotoïn.

Methylhydro- und Methylproto-Cotoïn erwiesen sich als Verbindungen der genannten Säureradicale mit dem Trimethyläther des Phloroglucins.

Die Erkenntnis der Constitution dieser Verbindungen, welche wegen ihrer therapeutischen Verwendung allerdings von geringem Interesse sind, dürfte bald auch die Zusammensetzung des wichtigeren Cotoïns und Paracotoïns aufklären.*)

Bitterstoffe, die sich in einigen als Drastica geltenden Arzneimitteln vorfinden:

Aloïn und Aloëtin. Aloë, der eingedickte Saft der Blätter verschiedener Species der Gattung Aloë, bildet je nach der Pflanzenspecies und dem beim Eindicken des Saftes angewandten Verfahren eine durchscheinende, amorphe, glänzende Masse (Aloë lucida) oder eine undurchsichtige, etwas krystallinische Droge (Leberaloë, Aloë hepatica).

Aus der Leberaloë wurden je nach der Provenienz ähnliche aber doch verschieden zusammengesetzte krystallisirte Bitterstoffe, die „Aloïne" dargestellt. So liefert speciell Barbadosaloë, die in Ph. Brit. et Franc. noch officinell ist, das krystallisirte Barbaloïn, $C_{17}H_{18}O_7 + xH_2O$, welches darin zu circa 20 Procent vorkommt und der wirksame Bestandtheil dieser Droge ist. Es bildet wohl ausgebildete, geruchlose Nadeln, von intensiv bitterem Geschmacke, welche sich in Wasser und Weingeist besonders in der Wärme lösen, in Aether aber schwer löslich sind. Der Schmelzpunkt der bei 100° getrockneten Krystalle liegt bei 146—148°. Ihre wässerige Lösung erleidet bei Gegenwart von Alkalien rasch eine Oxydation, sie reducirt FEHLING'sche Lösung. Barbaloïn liefert beim Kochen mit Salpetersäure Chrysamminsäure, bei der Destillation mit Zinkstaub Methylanthracen. Durch diese Reactionen ist es als Anthracenderivat charakterisirt.

Aloë lucida (Aloë d. Ph. Austr. et Germ. etc.) enthält neben geringen Mengen eines krystallisirten Aloïns noch einen in Wasser löslichen, amorphen Bitterstoff, sogenanntes Aloëtin, das vielleicht ein Gemenge von Aloïn mit dessen Oxydationsproducten ist und wie überhaupt die Aloe lucida noch intensiver abführend wirkt als Aloïn.

In den Aloësorten findet sich noch das im Wasser unlösliche, daher im Extractum Aloës abwesende Aloëharz, welches weniger wirksam ist als die genannten löslichen Bestandtheile.

Elaterin, $C_{20}H_{28}O_5$. Aus den noch nicht vollkommen reifen Früchten von Momordica Elaterium L. (Springgurke) wird durch Auspressen und Eindicken des Saftes das in Ph. Amer., Brit. und Suec. noch officinelle Elaterium und daraus mit Weingeist das Extractum Elaterii dargestellt. In diesen bezüglich ihrer Wirkung unverlässlichen und unsicheren Producten ist als wirksamer Bestandtheil ein krystallisirter Bitterstoff, das Elaterin in wechselnden Mengen (4—40 Proc.) enthalten. — Elaterin krystallisirt in farblosen, glänzenden, sechsseitigen Tafeln von sehr bitterem, scharfem Geschmacke und neutraler Reaction, die unter Gelbfärbung bei 200° schmelzen. Es ist in Wasser unlöslich, ist schwer löslich in kaltem Weingeist und Aether, leicht löslich in kochendem Weingeist. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blassgelber, bald

---

*) Thatsächlich haben neuestens G. CIAMICIAN und P. SILBER nach der Erkenntnis, dass dem Cotoïn nicht obige Formel, sondern die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}O_4$ zukomme, sichergestellt, dass das Cotoïn als Monomethyläther des Benzoylphloroglucins aufzufassen ist und demselben somit die folgende Constitution zukommt: $C_6H_2(OH)_2(OCH_3).CO.C_6H_5$.

in kirschroth übergehender Farbe; mit Salzsäure eingedampft, gibt es einen Rückstand, der sich mit concentrirter Schwefelsäure dunkelrothviolett färbt. Es ist chemisch noch nicht genau untersucht.

Im reinen Zustande scheint es eines der stärksten Drastica zu sein, das selbst in geringen Dosen toxisch wirken kann. Jedoch zeigen die selbst mit krystallisirtem Elaterin angestellten Versuche eine sehr wechselnde Wirksamkeit des Präparates, oft stellten sich mit wenigen Milligrammen die heftigsten Wirkungen ein, während andererseits selbst krystallisirtes Elaterin wirkungslos blieb. „So lange derartige Widersprüche durch erneute, genaue chemische und pharmakologische Untersuchungen nicht aufgeklärt sind, wird man besser auf die therapeutische Anwendung des Elaterins verzichten."*)

Bitterstoffe einzelner Anthelminthica:

Kosin, $C_{31}H_{38}O_{10}$, Bitterstoff der Kussoblüthen (Flores Koso). Werden die zerkleinerten Kussoblüthen unter Zusatz von Kalkmilch wiederholt mit heissem Weingeist extrahirt, die erhaltene Lösung durch Destillation von Alkohol befreit und die rückständige Flüssigkeit nach dem Filtriren mit Essigsäure übersättigt, so fällt rohes Kosin, das nach dem Auswaschen und Trocknen unter der Bezeichnung BEDALL'sches Kussin oder als Kosinum amorphum als Bandwurmmittel in den Handel kommt. Es ist ein weisses Pulver von sehr bitterem, lange anhaltendem Geschmacke. Aus diesem noch unreinen Producte kann mittels Eisessig krystallisirtes Kosin erhalten werden. Es bildet schwefelgelbe, geruch- und geschmacklose Krystallnadeln, die neutral reagiren und bei 142° schmelzen. Reines Kosin ist selbst in heissem Wasser nahezu unlöslich, in Aether und Chloroform leicht löslich, in kaltem Alkohol nur wenig, in heissem leichter löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst Kosin zunächst farblos, allmälig aber färbt sich die Lösung tief gelb, bräunlich, endlich scharlachroth. Eine kalt gesättigte alkoholische Lösung des Kosins wird durch alkoholische Eisenchloridlösung nach kurzer Zeit bleibend roth gefärbt. Die gleiche Färbung nehmen wässerige alkalische Lösungen des Kosins nach längerem Stehen oder rascher beim Erwärmen an.

Vorläufig ist nur das amorphe Kussin als wirksames Bandwurmmittel im Gebrauch. das geschmacklose, reine Kosin, welches als Kosinum cryst. geliefert wird, ist bisher in der Therapie nicht gebraucht worden.

Santonin, $C_{15}H_{18}O_3$, wurde vor etwa 60 Jahren von zwei deutschen Apothekern ALMS und KAHLER fast gleichzeitig als Bestandtheil der Wurmsamen (Semen Cinae s. Santonici) erkannt. Die Einführung des Santonins als Anthelminthicum in die medicinische Praxis wurde schon von ALMS befürwortet und ist vorzugsweise MERCK in Darmstadt zu danken. Gegenwärtig findet Santonin allgemein als Mittel gegen den Spulwurm Anwendung und hat diesbezüglich, da ja überhaupt die reinen wirksamen Bestandtheile vor deren Mutterdrogen den Vorzug verdienen, die Flores Cinae, welche noch überdies ein widrig riechendes und brennend schmeckendes ätherisches Oel (Oleum Cinae äthereum) von nicht direct anthelminthischer Wirkung enthalten, fast ganz verdrängt.

Zur Darstellung führt man das im Wurmsamen enthaltene Santonin durch Zugabe von Kalkhydrat in Santoninkalk über, löst diesen in heissem Weingeist und fällt aus der durch Destillation vom Weingeist befreiten Lösung das Santonin mit Essigsäure aus. Die Ausbeute an Santonin beträgt ungefähr 2 Proc.

Santonin bildet farblose, glänzende Krystallblättchen, welche für sich nur wenig, in weingeistiger Lösung aber stark bitter schmecken und neutral reagiren. Es schmilzt bei 170°, höher erhitzt, bildet es weisse Dämpfe, die sich zu unverändertem Santonin wieder verdichten. Santonin und dessen Lösungen färben sich am Lichte allmälig, im directen Sonnenlichte rasch gelb. Die Gelbfärbung ist mit einer chemischen Veränderung verbunden, die

---

[1]) BOEHM, Arzneiverordnungslehre. 2. Aufl. pag. 383.

bei monatelanger Einwirkung des Lichtes auf Santoninlösungen endlich **Photosantonsäure** und **Isophotosantonsäure** liefert. Santonin geht mit etwa 5000 Theilen kaltem und 250 Theilen siedendem Wasser, mit 44 Theilen Weingeist (90%), sowie mit 4 Theilen Chloroform in Lösung. Es wird auch von fetten und ätherischen Oelen aufgenommen.

In Laugen löst sich Santonin leicht unter Bildung von Salzen der einbasischen **Santoninsäure**, welche beim Uebersättigen mit Säuren frei wird und nach längerem Stehen unter Wasserverlust wieder Santonin liefert. Santonin ist somit das Anhydrid dieser Santoninsäure, in deren Salze es beim Lösen in alkalischen Flüssigkeiten übergeht. Die santoninsauren Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser löslich und werden durch das Sonnenlicht nicht verändert. Wegen dieser Eigenschaften fand das gut krystallisirende santoninsaure Natrium (*Natrium santonicum*, $C_{15}H_{19}NaO_4 + 3^1/_2 H_2O$), welches 70·5 Proc. Santonin enthält, vorübergehend therapeutische Verwendung.

Zur Identificirung des Santonins dienen folgende Reactionen:

Löst man in einer Proberöhre etwas Aetzkali in Weingeist unter Erwärmen auf und setzt dann einige Blättchen Santonin hinzu, so färbt sich die Lösung, wenn sie noch warm ist, sofort, sonst erst beim Erwärmen schön carminroth. Die Färbung wird allmälig rothgelb und verblasst endlich. In eine Proberöhre giesst man Wasser und tropfenweise etwa gleichviel concentrirte Schwefelsäure, schüttelt und setzt Santonin zu. In dieser noch farblosen Lösung erzeugt ein Tropfen Eisenchloridlösung, wenn nicht sofort, so doch beim Erwärmen eine schön violette Färbung.

Die **Reinheit** des Santonins erkennt man an dem farblosen, krystallisirten Präparate durch die Eigenschaft, dass es sich in concentrirter Schwefelsäure, sowie in concentrirter Salpetersäure zunächst ohne Färbung löst, ferner daran, dass es beim Erhitzen auf dem Platinblech mit russender Flamme abbrennt, ohne einen feuerbeständigen Rückstand zu assen.

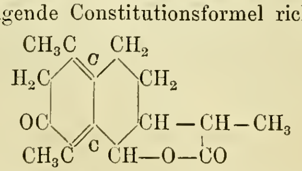
Wegen seiner Zersetzbarkeit durch das Licht, muss es vor demselben geschützt aufbewahrt werden.

Die bequemste Form zur Verabreichung des Santonins bilden die Santoninzeltchen (Trochisci Santonini), welche nach Ph. Austr. und Germ. in einem Zeltchen neben Zucker 0·025 *g* Santonin enthalten. Sie können in folgender Weise schnell auf ihren Santoningehalt geprüft werden:

Man zerreibe 30 Zeltchen, nehme von dem erhaltenen Pulver 20 *g* und extrahire es in einem Kölbchen bei mässiger Wärme mit Chloroform, filtrire in ein gewogenes Schälchen und wasche den zurückgebliebenen Zucker mit Chloroform nach. Nach dem Verdunsten des Chloroforms auf dem Wasserbade bleibt das Santonin rein zurück. Die abermalige Wägung des Schälchens lässt die Menge des Santonins berechnen, die bei richtigem Gehalte der Zeltchen nach Ph. Austr. und Germ. im obigen Falle nahezu 0·5 *g* betragen soll.

Für die Dosirung des Santonins, das in grösseren Gaben gefährliche Vergiftungserscheinungen, ja sogar den Tod verursachen kann, schreibt das Arzneibuch (3. Ausgabe) als grösste Einzelngabe 0·1 *g*, als grösste Tagesgabe 0·5 *g* vor. Bei Kindern ist grosse Vorsicht in der Dosirung des giftigen Santonins nöthig.

Die chemische **Constitution** des Santonins ist noch nicht vollständig aufgeklärt. Die Beobachtung, dass die santonige Säure, welche durch Einwirkung von Jodwasserstoff und amorphen Phosphor auf Santonin entsteht, beim Erhitzen mit Barythydrat auf 350° Dimethylnaphtol liefert, lässt das Santonin als ein Derivat des Naphtalins erscheinen. Neuere Untersuchungen lassen die folgende Constitutionsformel richtig erscheinen.



Darnach erscheint das Santonin als ein Derivat eines hydrirten Dimethylnaphtalins.

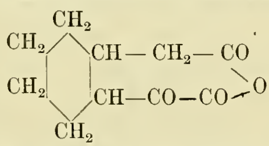
Bitterstoffe, welche in einigen der Remedia acria epispastica vorkommen:

Cantharidin, $C_{10}H_{12}O_4$, ist der wesentliche Bestandtheil der Canthariden, welche im Maximum 0·6 Proc. davon enthalten. Es wurde auch in anderen Käfern derselben Gattung (Mylabris) und in der Gattung Meloë nachgewiesen. Cantharidin krystallisirt in farblosen, glänzenden Blättchen, die neutral reagiren, bei 218° schmelzen und höher erhitzt, sublimiren. Es ist selbst in heissem Wasser nahezu unlöslich. Von Weingeist (92%) bedarf es bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr 3000 Theile, von Aether 900 Theile, von Chloroform 80 Theile zur Lösung. In der Wärme werden reichlichere Mengen von diesen Lösungsmitteln aufgenommen. Von fetten und ätherischen Oelen wird es gleichfalls gelöst.

Beim Erwärmen mit Laugen geht es unter Bildung von Salzen in Lösung, von denen das Kalisalz $C_{10}H_{14}K_2O_6 + 2\,H_2O$ und Natronsalz $C_{10}H_{14}Na_2O_6 + 2\,H_2O$ krystallisiren. Diesen Salzen liegt eine Säure, die Cantharidinsäure zugrunde, welche für sich noch nicht bekannt ist. Beim Ansäuern der Salzlösungen fällt sogleich Cantharidin, das Anhydrid dieser hypothetischen Säure heraus.

Wiewohl Cantharidin und auch die löslichen cantharidinsauren Salze scharfe, blasenziehende Wirkung besitzen, so haben diese Verbindungen dennoch bisher keine allgemeine therapeutische Verwendung gefunden.

Chemische Untersuchungen über die Constitution des Cantharidins, vor Allem die Beobachtung, dass Cantharidin beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid in Orthoxylol übergeht, lassen die folgende Constitutionsformel wahrscheinlich erscheinen:



Danach erscheint Cantharidin als ein Derivat eines vollständig hydrirten Orthoxylols.

Cardol, $C_{21}H_{30}O_2$, eine ölige, gelbliche Flüssigkeit, ist der wirksame Bestandtheil der blasenziehenden Präparate Cardoleum vesicans und Cardoleum pruriens, von denen das erstere aus den Früchten von Anacardium occidentale (den westindischen Elephantenläusen), das letztere aus den Früchten von Semecarpus Anacardium (ostindischen Elephantenläusen) dargestellt wird. — Cardol ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, reagirt neutral und löst sich in Vitriolöl mit intensiv rother Farbe. Es ist chemisch noch nicht näher untersucht.

Ausser diesen erwähnten Stoffen, welche meist wirksame Bestandtheile von Arzneimitteln sind, gehört zur Classe der Bitterstoffe noch das in Ph. Amer. officinelle, sehr giftige Picrotoxin, das bezüglich seiner Wirkungen zu den Krampfgiften zu zählen ist.

Pikrotoxin, $C_9H_{10}O_4$, ist der wirksame Bestandtheil der Kokkelskörner, der Früchte von Anamirta Cocculus. Die farblosen, nadelförmigen, glänzenden Krystalle des Pikrotoxins schmecken intensiv bitter, reagiren neutral und schmelzen bei 200°. Sie sind in kaltem Wasser nur schwer, in heissem Wasser und Alkohol reichlicher löslich. Pikrotoxin reducirt beim Erwärmen die FEHLING'sche Lösung. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit orangerother Farbe, die durch wenig Kaliumbichromatlösung in Violett, durch etwas mehr in Braun übergeht. Wird Pikrotoxin mit etwas Salpeter verrieben, die Mischung mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet und dann mit starker Natronlauge übersättigt, so tritt eine intensive Rothfärbung ein.

Die Resultate der chemischen Forschung über die Natur des Pikrotoxins sind noch nicht widerspruchslos. Da es gelang, die hier als Pikrotoxin bezeichnete Verbindung durch Behandlung mit indifferenten Lösungsmitteln in zwei ja sogar drei Stoffe zu spalten, so scheint es überhaupt kein einheitlicher Körper zu sein.

Die Anzahl der bekannten Bitterstoffe ist mit den hier erwähnten noch nicht erschöpft. Es fanden nur diejenigen Berücksichtigung, welche in einiger Beziehung zu gebräuchlichen Heilmitteln stehen.

Das mitunter zu den Bitterstoffen gezählte Digitalin ist ein Glucosid.

Cubebin, ein übrigens nicht wirksamer Bestandtheil der Cubeben; Asaron, ein Stoff der Wurzel von Asarum europaeum, und Juglon, das in den grünen Wallnussschalen enthalten ist, sind als aromatische Verbindungen bekannter Constitution aus der Classe der Bitterstoffe schon auszuschliessen

K. BRUNNER.

Blei, *Plumbum, Saturnus.* Chemisches Zeichen = Pb, Atomgewicht = 206·4

Das im periodischen System zwischen Zinn und Thorium einerseits, zwischen Thallium und Wismuth andererseits stehende Blei kommt in der Natur in gediegenem Zustande nur selten vor; das häufigste Bleierz ist der Bleiglanz, (Schwefelblei), das auch hauptsächlich zur Gewinnung des Metalles dient. Seltenere Bleierze sind Weissbleierz ($PbCO_3$), Bleivitriol ($PbSO_4$), Rothbleierz ($PbCrO_4$), Gelbbleierz $PbMoO_4$ u. a. — Die Darstellung des metallischen Bleies erfolgt entweder mittels Niederschlagsarbeit (Zersetzung von Bleiglanz durch Eisen) oder mittels des Röst-Processes (Erhitzen von Bleiglanz bei Luftzutritt, wodurch sich ein Gemenge von Bleisulfid, Bleioxyd und Bleisulfat bildet, das beim Glühen in Retorten Schwefeldioxyd und Blei liefert). — Das auf die eine oder andere Art gewonnene Blei bildet ein graublaues, weiches Metall, das auf Papier grau abfärbt und sich an feuchter Luft bald mit einer Oxydschicht überzieht, die es vor weiterer Einwirkung schützt. Es schmilzt bei 325° und erstarrt in Octaëdern des regulären Systems. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu Bleioxyd. — Wichtig ist das Verhalten des elementaren Bleies gegen Atmosphärilien und chemische Agentien wegen seiner Anwendung zu Gegenständen des täglichen Gebrauchs. Es ist bereits oben erwähnt, dass sich Blei an feuchter Luft mit einer Schicht von Hydroxyd überzieht, letzteres ist in Wasser nicht ganz unlöslich und kann somit zu Vergiftungserscheinungen Anlass geben. Wenn aber das Wasser, wie dies bei gewöhnlichem Brunnen- und Quellwasser der Fall ist, Kohlensäure und Sulfate enthält, so wird das Hydroxyd in Bleicarbonat und Bleisulfat umgewandelt, die unlöslich sind, so dass die Verwendung von Bleiröhren für Wasserleitungszwecke im allgemeinen hygienisch unbedenklich erscheint — ausgenommen ist der Fall, dass das betreffende Wasser einen bedeutenden Ueberschuss an Kohlensäure enthält, denn dann gehen kleine Mengen Bleicarbonat in Lösung und der fortdauernde Genuss eines solchen Wassers kann zum Auftreten von Cumulativ-Wirkungen der nach und nach aufgenommenen, minimalen Bleimengen führen. — Von Schwefelsäure und Salzsäure wird compactes Blei nur wenig angegriffen, dagegen wird Bleipulver beim Schütteln oder Verreiben mit diesen Säuren völlig in Bleisulfat, respective Bleichlorid umgewandelt. Durch verdünnte Salpetersäure wird Blei zu Nitrat gelöst; aus der Nitratlösung wird durch Eisen oder Zink metallisches Blei gefällt (Bleibaum). Ebenso, wie in Salpetersäure ist das Blei auch in Essigsäure und andern organischen Säuren leicht löslich, daher die Anwendung desselben zur Herstellung von Glasuren für Gefässe, in denen saure Speisen bereitet oder aufbewahrt werden, unzulässig. Anwendung findet metallisches Blei für die Herstellung von Geräthschaften in der chemischen Industrie, bei der Gewinnung von Gold und Silber, zur Darstellung der verschiedenen, medicinisch und technisch wichtigen Bleipräparate, endlich zur Herstellung von Legierungen, unter denen sich namentlich die zinnhältigen durch einen niedrigen Schmelzpunkt auszeichnen (Schnelloth der Klempner aus Pb und Sn, WOOD'sche Legierung aus Pb, Sn, Bi, Cd, Letternmetall aus Pb und Sb bestehend etc.). Auch das Stanniol, sowie

die Metallbestandtheile der Syphons sind bleihältig und ist für den Bleigehalt derselben eine gesetzliche Grenze festgesetzt.

Blei-Verbindungen. Allgemeines. In seinen Verbindungen tritt das Blei zumeist als zweiwerthiges Element auf; nur im Bleisuperoxyd und den Plumbaten, ferners im Bleitetrachlorid und einigen metallorganischen Verbindungen ist das Blei vierwerthig. Nur das Bleisulfat kann als so gut, wie ganz unlöslich betrachtet werden; von den übrigen Verbindungen ist namentlich die Leichtlöslichkeit des Nitrates und Acetates hervorzuheben. Da die Bleiverbindungen giftig sind, ist es von Wichtigkeit, den Nachweis von Blei sicher führen zu können. Wenn eine Lösung vorliegt, so sind folgende Reactionen ausführbar: 1. Durch Schwefelwasserstoff entsteht ein schwarzer Niederschlag von Bleisulfid, in verdünnter Salpetersäure beim Erwärmen löslich. 2. Durch Schwefelsäure oder lösliche Sulfate wird weisses Bleisulfat gefällt, das in weinsaurem Ammon löslich ist, durch Uebergiessen mit Schwefelwasserstoffwasser schwarz gefärbt wird. 3. In neutraler Lösung entsteht durch chromsaures Kali ein gelber, in Salpetersäure löslicher Niederschlag von Bleichromat. 4. Durch Jodkalium werden gelbrothe Schuppen von Bleijodid gefällt. 5. Durch Salzsäure entsteht in concentrirter Lösung ein weisser, in heissem Wasser löslicher Niederschlag von $PbCl_2$. — Liegt eine in Wasser unlösliche Bleiverbindung vor (zumeist Bleisulfat), so kann dieselbe entweder direct, oder nach dem Schmelzen mit kohlensaurem Kali-Natron und darauf folgender Extraction mit Wasser durch Salpetersäure in Lösung gebracht werden. Auf Kohle vor dem Löthrohre mit CO_3KNa erhitzt, geben die Blei-Verbindungen, ein weiches, graues Metallkorn, das beim Erhitzen in der Oxydationsflamme in einen rothen Beschlag von Bleioxyd umgewandelt wird. Zum Nachweis von Bleisulfat in Mehl wird letzteres völlig verascht, wodurch eine Reduction des Bleisulfates zu Sulfid stattfinden kann; der Rückstand wird entweder direct mit dem Löthrohr auf Blei geprüft oder durch Schmelzen mit CO_3KNa zunächst in Bleicarbonat umgewandelt, das nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser in verdünnter Salpetersäure gelöst und wie oben weiter geprüft wird.

Zum forensischen Nachweis von Blei in Speiseresten, Magen- und Darminhalt etc. wird die organische Substanz, wie dies bei derlei Untersuchungen auch sonst üblich ist, mit Salzsäure und Kaliumchlorat zerstört, die erhaltene Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, absetzen gelassen, abfiltrirt und der auf dem Filter verbleibende Rückstand mit Wasser nachgewaschen. Sowohl der Rückstand, als das Filtrat sind auf Blei zu prüfen. Aus dem Filtrat wird durch wiederholtes, mindestens 24stündiges Einleiten von SH_2 alles durch dieses Reagens Fällbare gefällt; der Niederschlag ist nur, wenn er dunkel gefärbt ist, auf Blei zu prüfen; ist er rein weiss, so war in der Flüssigkeit kein Blei vorhanden. War der erhaltene Niederschlag dunkel bis schwarz, so wird mit $ClO_3K + HCl$ oxydirt; bleibt dabei ein in Wasser unlöslicher Rückstand, so bringt man denselben mit CO_3HK vermischt auf Kohle und erhitzt; war Blei vorhanden, so entsteht ein Metallkorn, das in NO_3H löslich ist; beim Abdampfen dieser Lösung bleiben weisse Krystalle von Bleinitrat, deren wässerige Lösung zur Anstellung der oben angegebenen Reaction verwendet wird. Die Flüssigkeit von der Oxydation wird mit Wasser verdünnt, erwärmt und H_2S eingeleitet; entsteht ein schwarzer Niederschlag, so wird derselbe mit Salpetersäure behandelt; ein dabei etwa verbleibender weisser Rückstand ist auf Bleisulfat zu prüfen, wie oben angegeben. Die Lösung dagegen wird, wenn nöthig, etwas concentrirt, mit verdünnter SO_4H_2 versetzt und ein etwa ausfallender Niederschlag von $PbSO_4$, wie oben, identificirt. Der bei der Oxydation der organischen Substanz verbleibende Rückstand wird unter Beobachtung der gebotenen Vorsichtsmaassregeln im geräumigen Porzellantiegel unter Luftzutritt bis zur völligen Verbrennung der organischen Substanz erhitzt; bleibt hiebei ein

unverbrennlicher Rückstand, so wird derselbe mit CO_3KNa geschmolzen, die Schmelze mit Wasser extrahirt und hierauf in verdünnter Salpetersäure gelöst, durch SH_2 das Blei als Bleisulfid gefällt und dann weiter verfahren, wie oben.

Die nachfolgende Einzelbesprechung von Blei-Verbindungen beschränkt sich im wesentlichen auf jene Substanzen, die entweder in der Heilkunde Anwendung finden oder für den analytischen Nachweis des Bleies von Wichtigkeit sind.

Sauerstoffverbindungen des Bleies sind eine ganze Reihe bekannt: Bleisuboxyd, Bleioxydul Pb_2O, bildet sich beim Schmelzen von metallischem Blei an der Oberfläche desselben als eine graue Haut, die unter dem Namen Bleiasche, Bleikrätze bekannt ist. — Bleioxyd PbO kommt als Bleiglätte, Lithargyrum in Form gelbrother Krystall-Schuppen, die durch Erhitzen von metallischem Blei an der Luft entstehen, sowie als Massicot vor. Letzteres entsteht durch vorsichtiges Rösten von Blei oder durch Erhitzen von Bleinitrat und bildet ein gelbes, amorphes Pulver. Bleioxyd ist leicht reducirbar, schwer flüchtig, kaum in Wasser, dagegen leicht in Essig- und Salpetersäure löslich. Fette vermag es in der Hitze unter Abscheidung von Glycerin und Bildung von fettsaurem Blei (Bleipflaster) zu zerlegen. — Das Bleisesquioxyd Pb_2O_3 ist ein orangefarbenes Pulver, das man durch Versetzen einer siedend heissen alkalischen Lösung von Bleihydroxyd mit Natriumhypochlorit darstellt. — Das sogenannte Bleitetroxyd Pb_3O_4 entsteht bei längerem Erhitzen von Blei oder Bleioxyd unter Luftzutritt als ein schweres, scharlachrothes Pulver, das unter dem Namen Mennige, Minium als Malerfarbe, sowie zur Darstellung des Empl. minii adustum Anwendung findet. Beim Behandeln der Mennige mit verdünnter Salpetersäure geht Bleinitrat in Lösung und es hinterbleibt Bleisuperoxyd PbO_2, auch Bleidioxyd genannt. Dasselbe bildet ein schwarzes Pulver, das beim Glühen Sauerstoff abgibt, in kalter Salzsäure zu Bleitetrachlorid löslich ist, beim Erwärmen mit Salzsäure Chlorgas, mit Schwefelsäure Sauerstoff abgibt.

Ausser diesen Bleioxyden sind noch mehrere Hydroxyde, theils in freiem Zustande, theils in Form von Derivaten bekannt. Das eigentliche sogenannte Bleihydroxyd $Pb(OH)_2$, das ein Hydratationsproduct des Bleioxydes darstellt, bildet sich als weisser, voluminöser Niederschlag, wenn man eine Bleisalzlösung mit Aetzalkalien oder Ammoniak versetzt. Dem Bleidioxyd würde ein Hydrat PbO_4H_4 entsprechen; dasselbe ist in freiem Zustande noch nicht dargestellt worden; dagegen kennt man Derivate desselben, in denen der Wasserstoff durch Metall vertreten ist, so dass sich die Verbindung PbO_4H_4 als Bleisäure darstellt. Ausserdem sind auch Derivate der wasserärmeren Verbindung PbO_3H_2 bekannt und werden erstere als Orthoplumbate, letztere als Metaplumbate bezeichnet. Von den Orthoplumbaten ist namentlich das Calciumsalz (PbO_4Ca_2) genauer untersucht; dasselbe entsteht durch Erhitzen eines innigen Gemisches von Bleioxyd mit Calciumcarbonat unter Luftzutritt auf 600—800° als ein schweres, in Wasser unlösliches Pulver von gelblichrother Farbe, das sich beim Liegen an CO_2 hältiger Luft, rascher beim Erwärmen mit Wasser und Kohlensäure in Calciumcarbonat und Bleisuperoxyd umwandelt. Darauf beruht seine Anwendung zu Bleichzwecken und zur Darstellung von Sauerstoff und es könnte diese leichte Zersetzlichkeit des bleisauren Kalks auch medicinische Verwerthung finden, wenn es sich darum handelt, in einem Raum behufs Desinfection etc. Sauerstoff auf bequeme Art zu entwickeln. Aehnlich in Darstellung und Eigenschaften sind das Strontium- und das Baryumplumbat. Auch das sogenannte Bleitetroxyd (siehe oben) stellt sich zufolge seiner Reactionen als das Bleisalz der Bleisäure $PbO_4(Pb)_2$ dar, in ähnlicher Weise wie das Bleisesquioxyd als Bleisalz der Metableisäure PbO_3Pb aufgefasst wird.

B l e i s u l f i d, PbS, findet sich in der Natur als Galenit (Bleiglanz), das gewöhnliche Ausgangsmaterial für die Darstellung des metallischen Bleies. Künstlich erhält man es als schwarzen Niederschlag bei der Einwirkung von H_2S oder Schwefelammon auf lösliche und unlösliche Bleiverbindungen; die Entstehung dieses Niederschlages, der beim Erwärmen mit Salpetersäure zu Nitrat löslich ist, dient zum Nachweis von Blei (vergl. oben).

Halogen - Verbindungen des Bleies. B l e i c h l o r i d $PbCl_2$, entsteht beim Versetzen einer concentrirteren Bleisalzlösung mit Salzsäure oder einer Chloridlösung als weisser Niederschlag; in heissem Wasser ist dasselbe löslich und krystallisirt beim Erkalten in Form feiner Nadeln aus; ein für diese Verbindung ziemlich charakteristisches Verhalten. Mit Chlornatrium liefert Bleichlorid ein lösliches, leicht resorbirbares Doppelsalz — eine für den praktischen Arzt wichtige Thatsache, weil ein grosser Theil der in den Magen eingeführten Bleisalze dortselbst in Bleichlorid umgewandelt wird. — B l e i b r o m i d $PbBr_2$, aus Bleiessig und Bromkalium dargestellt, bildet ein weisses, in Wasser ziemlich schwierig lösliches Krystallpulver, das als Arzneimittel heute wohl schon obsolet ist. — B l e i j o d i d PbJ_2, entsteht durch Fällung von Bleilösungen mit Jodkalium als schweres gelbes Pulver, das in heissem Wasser löslich ist; aus der Lösung krystallisirt es in gelben hexagonalen Blättchen. Auch das Entstehen dieser Verbindung wird zum Nachweis von Blei benutzt. Früher wurde es gegen scrophulöse und syphilitische Affectionen verwendet.

B l e i c a r b o n a t, $PbCO_3$, findet sich in der Natur als Weissbleierz; künstlich werden als B l e i w e i s s, K r e m s e r w e i s s, C e r u s s a basische Bleicarbonate wechselnder Zusammensetzung dargestellt. Die verschiedenartigen Methoden (holländische, französische, englische etc.) beruhen alle darauf, dass in basisches Bleiacetat Kohlendioxyd eingeleitet wird. Es bildet ein schweres, weisses, in Wasser unlösliches Pulver, das wegen seiner bedeutenden Deckkraft als Malerfarbe und zur Darstellung von Schminken benutzt wird. Pharmaceutische Präparate sind Ung. und Empl. Cerussae.

B l e i s u l f a t, $PbSO_4$, kommt in der Natur als Bleivitriol krystallisirt vor; das durch Fällung von Bleisalzen mit Schwefelsäure oder Sulfaten erhaltene Präparat bildet ein amorphes, schweres, weisses Pulver, welches als das unlöslichste unter allen Bleisalzen bezeichnet werden kann. Man verwendet deshalb seine Bildung zum Nachweis von Blei, sowie man im Falle von Bleivergiftungen das im Magen enthaltene Blei in Bleisulfat überzuführen sucht, was man durch Verabreichung von Natriumsulfat oder Magnesiumsulfat erreicht.

B l e i c h r o m a t, $PbCrO_4$, in der Natur als Gelbbleierz vorkommend, entsteht in Form gelber, glänzender Krystalle, wenn man neutrale Lösungen von Bleisalzen mit Natrium- oder Kaliumchromatlösung versetzt. Unter dem Namen Chromgelb findet es als Malerfarbe Anwendung.

Bleiacetat, *Plumbum aceticum*, entsteht durch Auflösen von Blei oder Bleioxyd in Essigsäure und Abdampfen zur Krystallisation in Form weisser feiner Nadeln, die an der Luft rasch verwittern, in Wasser und Weingeist löslich sind. Da die concentrirte wässerige Lösung einen süsslichen, zusammenziehenden Geschmack besitzt, heisst das Bleiacetat auch Bleizucker.*)

B l e i t a n n a t, gerbsaures Blei, wird durch Vermischen von Bleiessig mit einer wässerigen Gerbsäurelösung dargestellt. — Es bildet ein feines, gelblichgraues, in Wasser unlösliches Pulver von adstringirendem, metallischem Geschmack, das als Streupulver und in Form von Salben zur Behandlung von Geschwüren Anwendung findet. Als Wundmittel wird es auch mit Wasser zu Brei angerührt unter dem Namen *Plumbum tannicum pultiforme* angewendet.

---

*) Ueber die Anwendung des Bleizuckers, als auch des Bleiessigs etc. vergleiche den Artikel „Bleipräparate“ im Band Pharmakologie. Ebendort ist auch das Nöthige über fettsaures Blei (Bleipflaster) mitgetheilt.

Bleisalicylat, $Pb(C_7H_5O_3)_2 + H_2O$, und Dibleisalicylat, $PbC_7H_4O_3$, sind neuere Präparate. Ersteres wird durch Erhitzen von Salicylsäure mit Wasser und Bleicarbonat, oder durch Fällung einer Natriumsalicylatlösung mit Bleiessig dargestellt. Es ist ein weisses, in kaltem Wasser etwas schwierig, in heissem leicht lösliches Pulver von unangenehmem Geschmack. Beim fortgesetzten Kochen mit Wasser, sowie durch Einwirkung eines Ueberschusses an Bleiessig geht es in das basische oder Di-Bleisalicylat über, das einen schweren, krystallinischen, schwer löslichen Niederschlag bildet.

Bleioleat, ölsaures Blei, ist im Diachylonpflaster enthalten; rein wird es durch Fällung von Natriumoleatlösung mit Bleiacetat dargestellt. Nach dem Auswaschen mit Wasser bildet es eine weisse, harte, brüchige, in Aether lösliche Masse.

Bleioxalat, $(CO_2)_2Pb$, durch Fällung von Ammonoxalatlösung mit Bleiacetat dargestellt, bildet ein weisses krystallinisches, in Wasser und Weingeist unlösliches Pulver, das in schwach salpetersaurer Lösung zu Einspritzungen in die Harnblase bei Behandlung von Phosphatblasensteinen angewendet wurde.

A. KWISDA.

Blut. Das Blut kann als ein flüssiges Gewebe betrachtet werden. Es besteht aus einer durchsichtigen Flüssigkeit, dem Blutplasma, in welchem eine ungeheuere Menge von festen Partikelchen, die rothen und farblosen Blutkörperchen (und die Blutplättchen) suspendirt sind. Ausserhalb des Thierkörpers gerinnt es mit einer bei verschiedenen Blutarten verschiedenen Geschwindigkeit und dabei scheidet sich ein in dem Plasma vorher gelöster Eiweisskörper, das Fibrinogen, in unlöslicher Form als Fibrin aus. Das bei ruhiger Gerinnung sich ausscheidende feste Gerinnsel nennt man Blutkuchen (Placenta sanguinis) und bei der allmähligen Zusammenziehung des letzteren wird eine klare Flüssigkeit, das Blutserum, ausgepresst. Wird das Blut dagegen während der Gerinnung geschlagen, so scheidet sich das Fibrin als elastische Fasern oder faserige Massen aus, und das von ihnen getrennte, defibrinirte Blut, besteht aus Blutkörperchen und Serum.

Das defibrinirte Blut unterscheidet sich also von dem lebenden, circulirenden Blute hauptsächlich dadurch, dass es kein Fibrinogen enthält; aber im Uebrigen haben beide Blutarten dieselben allgemeinen Charaktere. Alles Blut stellt nämlich eine dicke, klebrige, heller oder dunkler rothe, selbst in dünnen Schichten undurchsichtige, alkalisch reagirende Flüssigkeit von salzigem Geschmack und schwachem, bei verschiedenen Thieren verschiedenem Geruche dar.

Die Farbe ist beim arteriellen Blute hell scharlachroth, beim venösen dunkel blau-roth. Das sauerstofffreie Blut ist dichroïtisch, in auffallendem Licht dunkelroth, in durchfallendem grün. Diese ungleiche Farbe der verschiedenen Blutarten rührt von dem verschiedenen Sauerstoffgehalte her, indem der dunkelrothe Farbstoff des Blutes, das Hämoglobin, welches als alleiniger Farbstoff in dem Erstickungsblute enthalten ist, in dem arteriellen Blute fast ausschliesslich als die hellrothe Sauerstoffverbindung, das Oxyhämoglobin, vorkommt. Das venöse Blut enthält ein Gemenge von Oxyhämoglobin und ziemlich viel Hämoglobin.

Der Blutfarbstoff, das Hämoglobin, findet sich nicht in dem Blutplasma, sondern nur in den Blutkörperchen und aus diesem Grunde ist das Blut in dünnen Schichten undurchsichtig und verhält sich als Deckfarbe. Bei hinreichender Verdünnung mit Wasser, bei wiederholtem Gefrieren- und Wiederaufthauenlassen des Blutes, wie auch durch mehrere andere Einflüsse trennt sich der Blutfarbstoff von den Blutkörperchen und wird von der Blutflüssigkeit gelöst. Das Blut wird nun durchsichtig und verhält sich somit als Lackfarbe. Es reflectirt nun weniger Licht und ist deshalb in dicker Schicht

dunkler. Aufquellen der Blutkörperchen macht das Blut dunkler, Schrumpfen dagegen, wie durch Zusatz von Salzlösung, heller. Grosser Reichthum an rothen Blutkörperchen macht das Blut dunkler, ein grösserer Gehalt an weissen umgekehrt heller.

Das spec. Gewicht schwankt bei gesunden Menschen von 1·045 bis 1·075. Beim erwachsenen Manne beträgt es als Mittel etwa 1·058; bei Weibern ist es etwas niedriger. Die alkalische Reaction entspricht beim Menschen einem Gehalte von etwa 3.4—3.9 p. m. Na_2CO_3. Bei der Gerinnung wie auch beim Stehen des geronnenen Blutes nimmt die alkalische Reaction ab.

Bei der Gerinnung des Blutes wird, wie oben gesagt, das Plasma wesentlich verändert; und behufs einer chemischen Untersuchung des Plasmas muss also die Gerinnung verhindert werden. Dies kann auf verschiedene Weise geschehen, wie durch Injection in den Blutstrom eines lebenden Thieres von Blutegelinfus oder Albumoselösung (bei Hunden) oder durch Auffangen des Blutes in verdünnter Alkalioxalat- oder concentrirter Magnesiumsulfatlösung. Beim Pferdeblute kann die Gerinnung einfach durch rasches und starkes Abkühlen verhindert werden. Durch Centrifugiren kann man in diesen Fällen leicht das Blutplasma von den Blutkörperchen trennen.

Das Blutplasma.

Das Blutplasma ist eine klare, mehr oder weniger stark gelbgefärbte alkalische Flüssigkeit, welche, wenn keine gerinnungshemmenden Zusätze stattgefunden haben, bei Körpertemperatur rasch spontan gerinnt. Das hierbei entstehende Gerinnsel besteht aus Faserstoff.

Die Hauptbestandtheile des Plasmas sind Eiweisskörper verschiedener Art. Unter ihnen sind die wichtigsten zwei Globuline und ein Albumin. Ausserdem enthält das Plasma auch eine Vorstufe des Fibrinfermentes, das Prothrombin (Alex. Schmidt). Die beiden Globuline sind das Serumglobulin und das Fibrinogen. Das Albumin ist das sogenannte Serumalbumin.

Das **Serumglobulin**, welches auch Paraglobulin oder fibrinoplastische Substanz genannt worden ist, hat wie das **Fibrinogen** die allgemeinen Charaktere der Globuline. Beide sind also coagulable Eiweisskörper, die in Wasser unlöslich, in verdünnten Neutralsalzlösungen dagegen, wie auch in sehr verdünnten Säuren oder Alkalien, löslich sind. Von Neutralsalzen in Substanz werden die neutralen Lösungen gefällt. Diese zwei Globuline unterscheiden sich von einander hauptsächlich durch Folgendes. Das Fibrinogen wird bei einem Gehalte von 16% NaCl in der Lösung gefällt, das Serumglobulin dagegen nicht. Das Fibrinogen wird durch NaCl in Substanz vollständig, das Serumglobulin dagegen nur theilweise gefällt. Die neutrale, kochsalzhaltige Lösung des Fibrinogens gerinnt bei gegen + 56° C., die des Serumglobulins bei etwa + 75° C. Der wichtigste Unterschied ist indessen, dass das Fibrinogen durch das sogenannte Fibrinferment, das Thrombin, in Fibrin übergeführt werden kann, während das Thrombin ohne merkbare Einwirkung auf das Serumglobulin ist. Beide Globuline können durch Sättigung ihrer Lösung mit Magnesiumsulfat vollständig ausgefällt und quantitativ bestimmt werden.

Das **Fibrin** ist das bei der Gerinnung des Blutes, der Lymphe oder der Transsudate entstehende feste Umwandlungsproduct des Fibrinogens. Bezüglich seiner Löslichkeitsverhältnisse steht es den coagulirten Eiweissstoffen nahe. In Salzsäure von 1 p. m. wie in Kali- oder Natronlauge derselben Concentration quillt es stark auf, löst sich aber bei Zimmertemperatur erst nach längerer Zeit. Von concentrirten Säuren oder Alkalien wird es, besonders bei höherer Temperatur, leicht zu Acid-, beziehungsweise Alkali-Albuminat gelöst. Der beim Schlagen des Blutes gewonnene Faserstoff hat eine faserige, elastische Beschaffenheit.

Der chemische Vorgang bei dem Uebergange des Fibrinogens in Fibrin ist noch nicht ganz sicher ermittelt worden, aber es ist nicht unmöglich, dass hierbei eine Spaltung des Fibrinogens in Faserstoff einerseits und eine lösliche Globulinsubstanz andererseits stattfindet. Der gegenwärtig herrschenden Ansicht gemäss wird das Fibrinogen durch einen enzymähnlichen Stoff, das Fibrinferment oder Thrombin, in Faserstoff umgesetzt; und bei diesem Vorgange scheinen sowohl die löslichen Kalksalze wie auch die neutralen Alkalisalze eine Rolle zu spielen. Das Thrombin scheint höchstens spurenweise in dem Plasma vorhanden zu sein. Dieses letztere enthält dagegen eine Vorstufe desselben, das Prothrombin, welches nach neueren Untersuchungen als ein Nucleoproteïd aufzufassen sein dürfte. Für die Abspaltung des Thrombins aus dem Prothrombin scheinen die Kalksalze nach PEKELHARING von besonderer Bedeutung zu sein. Sowohl die Kalk- wie die Neutralsalze sind, wie es scheint, von Bedeutung für die Ausscheidung des umgewandelten Fibrinogens als unlösliches Fibrin. Die Gerinnung des Blutes ist indessen, wie später gezeigt werden soll, ein mehr verwickelter Vorgang als die Gerinnung einer Fibrinogenlösung.

Das **Serumalbumin**, welches, ausser in dem Blute, der Lymphe und den Transsudaten, wahrscheinlich auch in anderen thierischen Flüssigkeiten und Geweben vorkommt und welches unter pathologischen Verhältnissen neben dem Serumglobulin in den Harn übertritt, hat die Eigenschaften der Albumine im Allgemeinen. Es ist also in der Siedehitze gerinnbar und in Wasser löslich. Die Lösung wird von NaCl oder $MgSO_4$ in Substanz nicht gefällt. Ammoniumsulfat in Substanz fällt dagegen die Lösung. Von anderen Albuminen unterscheidet es sich durch die specifische Drehung α (D) = — 62·6^c bis 64·6^0 und durch die Gerinnungstemperatur, etwa + 70 bis 75° C. Vom Thierkörper wird es leicht assimilirt und geht nach Injection in die Blutbahn nicht in den Harn über. Aus dem mit Magnesiumsulfat gesättigten, durch Filtration von den Globulinen befreiten Serum gewinnt man es durch Zusatz von 1% Essigsäure und weitere Reinigung. Die quantitative Bestimmung des Serumalbumins geschieht am einfachsten als Differenz zwischen dem Gesammteiweiss und der Globulinmenge.

Abgesehen von dem Fibrinogen kommen die übrigen Bestandtheile des Plasmas auch in dem Blutserum vor, aus dem sie leichter zu gewinnen sind.

Das Blutserum.

Mit diesem Namen bezeichnet man die klare Flüssigkeit, welche aus dem Blutkuchen bei der Zusammenziehung des letzteren ausgepresst wird. Es stellt eine klebrige Flüssigkeit dar, die etwas stärker alkalisch als das Plasma reagirt. Die Farbe ist stärker oder schwächer gelblich oder gelbbraun, beim Menschen blassgelb mit einem Stich ins Grünliche. Das spec. Gewicht ist beim Menschen im Mittel 1·028. Es ist gewöhnlich klar, kann jedoch nach einer fettreichen Mahlzeit opalisirend, trübe oder milchig weiss sein.

Der Fettgehalt beträgt im nüchternen Zustande nur 1—7 p. m., kann aber nach einer fettreichen Mahlzeit 10 bis 20 p. m. betragen. Zucker kommt regelmässig neben einer anderen reducirenden Substanz im Serum vor, und zwar in einer Menge von 1—1.5 p. m. Wenn der Zuckergehalt mehr als 3 p. m. beträgt, soll nach Cl. BERNARD Zucker in den Harn übergehen. Nach dem Aderlasse nimmt der Zuckergehalt des Blutes, wie besonders LÉPINE und BARRAL gezeigt haben, mehr oder weniger rasch ab. Diese „Glykolyse“ soll nach LÉPINE von einem löslichen Enzym herrühren, welches aus der Pankreasdrüse stammt, und bei Diabetikern soll nach LÉPINE die Glykolyse herabgesetzt sein. Es ist indessen zu bemerken, dass diese Angaben von anderen Forschern bekämpft worden sind. Unter anderen Enzymen ist zu nennen ein diastatisches Enzym, welches Stärke in Zucker umsetzt.

Der gelbe Farbstoff gehört zu der Gruppe der Luteïne oder Fettfarbstoffe, welche auch Lipochrome genannt worden sind. In dem Serum gewisser Thiere hat man auch Gallenfarbstoff gefunden.

Ausser den nun genannten Bestandtheilen, den oben beschriebenen Eiweissstoffen und dem Fibrinfermente enthält das Blutserum in sehr geringer Menge auch viele andere Stoffe, wie Seifen, Lecithin, Cholesterin, Kreatin, Carbaminsäure, Harnstoff (auch Spuren von Harnsäure und Xanthinstoffen), Hippursäure, Paramilchsäure, die indessen nicht alle in jedem darauf untersuchten Serum gefunden worden sind.

Die Mineralstoffe des Serums bestehen zum grössten Theile aus Chlornatrium. Ausserdem enthält es Calcium, Magnesium, Kalium und Phosphorsäure nebst verschwindend kleinen Mengen von einigen anderen Mineralstoffen. Ein Theil der Basen scheint an Eiweiss gebunden zu sein. Die Gase des Blutserums sind hauptsächlich Kohlensäure mit nur sehr wenig Stickstoff und Sauerstoff. (Vergl. Artikel Blutgase.)

Das Blutserum enthält beim Menschen als Mittel etwa 89 p. m. feste Stoffe. Von diesen sind etwa 76 p. m. Eiweiss, etwa 8 p. m. Salze und etwa 5 p. m. Fett und Extractivstoffe. Das Albumin kommt beim Menschen im Allgemeinen in etwas grösserer Menge als das Globulin vor, und die Relation zwischen Globulin und Albumin ist als Mittel gleich 1 : 1·5. Das Verhältnis schwankt jedoch, und das Globulin kann sogar in grösserer Menge als das Albumin im Serum vorkommen.

Die Formelemente.

Die rothen Blutkörperchen.

Die rothen Blutkörperchen sind beim Menschen und den meisten Säugethieren runde, biconcave Scheiben ohne Membran und Kern. Bei gewissen Säugethieren (dem Kameel und dem Lama) wie auch bei Vögeln, Amphibien und den meisten Fischen sind sie dagegen im Allgemeinen kernführend, biconvex, mehr oder weniger elliptisch. Ihre Anzahl beim Menschen ist in je 1 cm^3 als Mittel beim Manne 5 Millionen und beim Weibe 4—4·5 Millionen. Sie sind schwerer als das Blutplasma oder Serum. In dem entleerten Blute lagern sie sich bisweilen mit der Oberfläche an einander, so dass geldrollenähnliche Bildungen entstehen.

Die rothen Blutkörperchen bestehen aus einem sogenannten Stroma, mit welchem der Hauptbestandtheil derselben, das Hämoglobin in irgend einer noch nicht bekannten Weise verbunden ist. Wie oben bemerkt, kann der Farbstoff durch Verdünnung mit Wasser und durch viele andere Eingriffe von dem Stroma getrennt werden.

Das Stroma der nicht kernhaltigen Blutkörperchen besteht aus Eiweissstoffen, nebst etwas Lecithin, Cholesterin und Mineralstoffen. Die kernhaltigen rothen Blutkörperchen der Vögel enthalten ausserdem ein in Kochsalzlösung von 10% schleimig aufquellendes Nucleoproteïd.

Der in physiologischer Hinsicht wichtigste Bestandtheil der rothen Blutkörperchen ist der rothe Farbstoff, das Hämoglobin, welches auch in den rothen Muskeln vorkommt. Die Menge desselben im Menschenblute beträgt als Mittel 140 p. m. Es gehört den Proteïden an und spaltet sich leicht in Eiweiss (gegen 96%) und Hämatin (gegen 4%). Bei verschiedenen Thieren hat es eine etwas abweichende Zusammensetzung. Das Hundehämoglobin hat nach Hufner wahrscheinlich das Moleculargewicht 14129 und die Formel $C_{636}H_{1025}N_{164}FeS_3O_{181}$. Die Verbindung des Hämoglobins mit Sauerstoff, das Oxyhämoglobin bildet den Ausgangspunkt für das Studium der Blutfarbstoffe.

Oxyhämoglobin. Diese Verbindung bildet die Hauptmenge des Farbstoffes im arteriellen Blute. Das Oxyhämoglobin enthält auf je 1 Molecül

Hämoglobin 1 Molecül Sauerstoff, und je 1 Atom Eisen in dem Farbstoffe scheint etwa 2 Atomen = 1 Molecül Sauerstoff zu entsprechen. Die Verbindung ist eine moleculare oder dissociable und die Menge des von einer Hämoglobinlösung aufgenommenen Sauerstoffes hängt also von dem bei jeder Temperatur herrschenden Sauerstoffpartiardrucke ab. Dem entsprechend kann auch aus einer Oxyhämoglobinlösung sämmtlicher Sauerstoff mittelst des Vacuums oder mittelst Durchleitung von einem indifferenten Gase ausgetrieben werden.

Das Oxyhämoglobin kann, besonders leicht aus gewissen Blutarten, in Krystallen erhalten werden, die bei verschiedenen Blutarten einen etwas verschiedenen Krystallwassergehalt und eine etwas verschiedene Löslichkeit zeigen. Am besten ist das Oxyhämoglobin durch sein Absorptionsspectrum charakterisirt. Eine hinreichend verdünnte Lösung zeigt nämlich im Spectrum zwischen den Frauenhofer'schen Linien *D* und *E* zwei Streifen, von denen der eine, α, welcher weniger breit aber dunkler und scharf ist, an der Linie *D*, der andere, breitere, aber weniger scharf begrenzte bei *E* liegt. Durch Zusatz von reducirenden Stoffen, wie z. B. einer ammoniakalischen Ferrotartratlösung, wird das Spectrum in dasjenige des Hämoglobins übergeführt.

Hämoglobin, bisweilen auch reducirtes Hämoglobin genannt, kommt nur in sehr kleiner Menge in dem arteriellen, in grösserer Menge in dem venösen Blute und als fast alleiniger Blutfarbstoff in dem Erstickungsblute vor.

Das Hämoglobin ist viel leichtlöslicher und krystallisirt dem entsprechend weit schwieriger als das Oxyhämoglobin. Seine verdünnten Lösungen sind dunkel violett oder purpurfarbig. Sie absorbiren weniger stark die blauen und violetten Lichtstrahlen im Spectrum, stärker aber das Licht zwischen *C* und *D*. Die Lösungen zeigen im Spectrum einen einzigen breiten Streifen zwischen *D* und *E*.

Vor einiger Zeit haben indessen Ludwig und Siegfried die Beobachtung gemacht, dass es eine, auch im Blute vorkommende Zwischenstufe zwischen dem Hämoglobin und dem Oxyhämoglobin, das Pseudohämoglobin gibt, welche dasselbe Spectrum wie das Hämoglobin zeigt, aber trotzdem noch auspumpbaren Sauerstoff enthält.

Unter den Verbindungen des Hämoglobins mit anderen Gasen als dem Sauerstoff ist besonders das Kohlenoxydhämoglobin von Wichtigkeit.

Das Kohlenoxydhämoglobin ist ebenfalls eine moleculare Verbindung, aber von grösserer Festigkeit als das Oxyhämoglobin. Das Kohlenoxyd verdrängt dementsprechend leicht den Sauerstoff aus dem Oxyhämoglobin und hierauf beruhen die gefährlichen Wirkungen des Kohlendunstes. Das Kohlenoxydblut zeichnet sich dadurch aus, dass es bei der Gerinnung beim Erhitzen, wie auch bei der Einwirkung von mehreren zersetzenden Reagentien, wie z. B. starker Natronlauge, in eine schön rothgefärbte Masse verwandelt wird, während das gewöhnliche Blut dabei kaffee- oder chokoladebraun wird. Das Kohlenoxydhämoglobin krystallisirt ziemlich leicht. Sein Spectrum ähnelt sehr demjenigen des Oxyhämoglobins, wird aber durch Zusatz von reducirenden Stoffen nicht verändert.

Das Hämoglobin verbindet sich auch mit Stickoxyd und Acetylen. Auch mit Cyanwasserstoff und mit Kohlensäure soll es angeblich Verbindungen eingehen.

Methämoglobin nennt man einen braunrothen Farbstoff, welcher leicht als Umwandlungsproduct des Oxyhämoglobins entsteht. Besonders leicht wird es durch Einwirkung von oxydirenden Agentien, wie Ozon, Kaliumpermanganat, Ferricyankalium u. a. gebildet; aber trotzdem enthält das Methämoglobin angeblich nicht mehr Sauerstoff als das Oxyhämoglobin. Es soll dieselbe Menge Sauerstoff, aber fester gebunden enthalten. Das Methämoglobin kommt auch in bluthaltigen Transsudaten und Cystenflüssigkeiten vor. Im Harne kommt es

bisweilen bei der Hämoglobinurie vor, und sowohl im Harne wie im Blute kann es bei gewissen Vergiftungen, mit Kaliumchlorat, Amylnitrit u. a., vorkommen.

Es kann in braunrothen Nadeln, Prismen oder Tafeln krystallisiren. In Wasser ist es löslich. Die Lösung ist braunroth und wird durch Alkalizusatz schön roth. In neutraler oder schwach angesäuerter Lösung zeigt es nach einigen Forschern ein Spectrum, welches demjenigen einer sauren Hämatinlösung sehr ähnelt. Nach Anderen dagegen soll eine saure Lösung der völlig reinen Substanz nur einen Streifen, *a*, zwischen *C* und *D* zeigen. In alkalischer Lösung zeigt es zwei, den Oxyhämoglobinstreifen recht ähnliche Streifen. Neben dem Streifen *a* und mit ihm wie durch einen Schatten verbunden liegt ein dritter, schwacher Streifen zwischen *C* und *D*, nahe bei *D*.

Die Zersetzungsproducte des Blutfarbstoffes sind der Hauptsache nach Eiweiss (Globin) und eisenhaltiger Farbstoff.

Hämochromogen, früher auch reducirtes Hämatin genannt, ist der eisenhaltige Farbstoff, welcher bei völliger Abwesenheit von Sauerstoff als Spaltungsproduct aus dem Blutfarbstoffe entsteht und welcher die gefärbte Atomgruppe desselben darstellen soll. Eine alkalische Hämochromogenlösung ist schön kirschroth gefärbt und gibt ein sehr charakteristisches Spectrum mit 2 Streifen, von denen der eine, welcher sehr dunkel ist, zwischen *D* und *E* liegt, der andere dagegen, welcher breiter und weniger dunkel ist, die Linien *E* und *b* einschliesst. Bei Gegenwart von Sauerstoff geht das Hämochromogen sogleich in Hämatin über.

Hämatin ist der bei Gegenwart von Sauerstoff aus dem Hämoglobin sich abspaltende eisenhaltige Farbstoff. Seine Zusammensetzung soll durch die Formel $C_{32}H_{32}N_4FeO_4$ ausgedrückt werden können. Es ist amorph, schwarzbraun oder blauschwarz. In Wasser, verdünnten Säuren, Alkohol, Aether und Chloroform ist es unlöslich. In angesäuertem Alkohol oder Aether löst es sich dagegen. In Alkalien ist es löslich und aus diesen Lösungen wird es durch Lösungen der neutralen Salze der Erdalkalien gefällt.

Eine saure Hämatinlösung zeigt ein aus 4 Streifen bestehendes Absorptionsspectrum. Am deutlichsten sieht man einen recht scharfen Streifen zwischen *C* und *D*. Zwischen *D* und *F* findet sich ein breiter, weniger scharf begrenzter Streifen, welcher bei passender Verdünnung in 2 Streifen sich auflöst. Endlich kann man auch bei passender Verdünnung einen 4., sehr schwachen Streifen zwischen *D* und *E*, neben *D* sehen. Die alkalische Lösung zeigt ein Spectrum mit nur einem breiten Streifen zwischen *C* und *D*, etwas über *D* nach rechts sich erstreckend.

Hämin. Häminkrystalle oder Teichmann's Krystalle nennt man die Verbindung des Hämatins mit Salzsäure. Diese Verbindung, welche für den gerichtlich chemischen Nachweis von Blut von der allergrössten Bedeutung ist, besteht aus mikroskopischen, dunkel braungefärbten oder fast braunschwarzen, isolirten oder zu schiefen Kreuzen, Rosetten oder sternförmigen Bildungen gruppirten, länglichen, rhombischen oder spulförmigen Kryställchen. Sie sind unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren, Alkohol, Aether und Chloroform. Von warmem Eisessig werden sie etwas gelöst. In angesäuertem Alkohol lösen sie sich.

Hämatoporphyrin ist ein eisenfreier, wie man annimmt mit dem Bilirubin isomerer Farbstoff, welcher aus dem Hämatin bei seiner Zersetzung mit concentrirter Schwefelsäure oder Bromwasserstoff entsteht. In der letzten Zeit ist es wiederholt im Harne, besonders nach Sulfonalvergiftung, gefunden worden. Die saure alkoholische Lösung ist prachtvoll rothviolett und hat ein charakteristisches Spectrum, welches zwei oder, vielleicht richtiger, drei Streifen zeigt. Der eine, weniger breite und dunkle Streifen liegt zwischen *C* und *D*, der andere, welcher viel breiter und dunkler ist, liegt zwischen *D* und *E*. Von diesem Streifen erstreckt sich jedoch rothwärts eine schwächere

Absorption, welche nahe an *D* mit einem dunkleren Theil oder Streifen endet. Die alkalische Lösung zeigt vier Streifen; zwischen *C* und *D*; bei *D* und diese Linie einschliessend; zwischen *D* und *E*, nahe an *E* und endlich zwischen *b* und *F*.

Hämatoïdin hat Virchow einen in alten Blutextravasaten vorkommenden, in orangefarbigen, rhombischen Tafeln krystallisirenden Farbstoff genannt, welcher unzweifelhaft aus dem Blutfarbstoff hervorgeht. Nach den meisten Forschern soll es mit dem Bilirubin identisch sein.

Die quantitative Bestimmung der Blutfarbstoffe kann für wissenschaftliche Zwecke nach der colorimetrischen oder, und zwar am genauesten, nach der spectrophotometrischen Methode geschehen. Für klinische Zwecke geschieht sie gewöhnlich mit dem von Fleischl construirten Hämometer, dessen Princip folgendes ist. Die Farbe des mit Wasser verdünnten Blutes wird mit der Farbe eines keilförmigen verschiebbaren Prismas aus rothem Glas verglichen. Zeigt die Blutprobe dieselbe Farbe wie das Glasprisma, so kann der Gehalt des Blutes an Hämoglobin auf der Scala direct abgelesen werden. Die Hämoglobinmenge wird dabei in Procenten von der physiologischen Hämoglobinmenge ausgedrückt.

Quantitative Zusammensetzung der rothen Blutkörperchen. Die Blutkörperchen enthalten 570—630 p. m. Wasser und 430—370 p. m. feste Stoffe. Die Hauptmasse der letzteren besteht aus Hämoglobin, wobei jedoch zu bemerken ist, dass die nicht kernhaltigen Blutkörperchen bedeutend reicher an Hämoglobin und ärmer an Eiweiss als die kernhaltigen sind. Die Mineralstoffe sind hauptsächlich Kalium, Phosphorsäure und Chlor. Die Trockensubstanz der rothen Blutkörperchen hat nach Hoppe-Seyler und seinen Schülern folgende Zusammensetzung in 1000 Theilen:

	Hämoglobin	Eiweiss	Lecithin	Cholesterin
Menschenblut	868—943	122—51	7·2—3·5	2·5
Hundeblut	865	126	6	3,6
Gänseblut	627	364	5	4·8
Schlangenblut	467	525		

Die farblosen Blutkörperchen.

Die farblosen Blutkörperchen, auch Leukocyten genannt, kommen in viel geringerer Anzahl als die rothen im Blute vor. Als Mittel kommt auf 350—500 rothe Blutkörperchen je ein farbloses. Ihr Protoplasma ist während des Lebens amöboïder Bewegungen fähig, welche theils Wanderungen der Zellen und theils die Aufnahme kleiner Körnchen oder Fremdkörperchen in's Innere derselben ermöglichen. Im ruhenden Zustande stellen sie kugelige Klümpchen eines klebrigen, stark lichtbrechenden, hylenlosen Protoplasmas dar, in welchem nach Zusatz von Wasser oder Essigsäure 1—4 Kerne zu sehen sind.

Vom histologischen Gesichtspunkte aus unterscheidet man bekanntlich verschiedene Arten von Leukocyten. In chemischer Hinsicht aber sind keine wesentlichen Unterschiede zwischen ihnen bekannt.

Wie bei kernhaltigen jungen Zellen überhaupt besteht bei den Leukocyten das Protoplasma der Hauptsache nach aus sehr zusammengesetzten Proteïnsubstanzen, sogenannten Proteïden, neben welchen eigentliche Eiweisskörper, wie Globuline und Albumine, nur in sehr geringer Menge vorkommen. Unter den Proteïden ist besonders zu nennen eine aus den Zellen mit Wasser extrahirbare, durch Essigsäure fällbare Substanz, welche leicht in Eiweiss und Nucleïn sich spaltet. Diese von vielen Forschern in mehr oder weniger reinem Zustande isolirte Substanz, welche unter verschiedenen Namen, wie Lymphfibrinogen, Zellfibrinogen, Nucleoalbumin, Präglobulin und Nucleohiston, beschrieben worden ist, scheint deshalb von besonderem Interesse zu sein, weil sie, wie später gezeigt werden soll, in unzweifelhafter Beziehung zu der Blutgerinnung zu stehen scheint. Dieses Nucleoproteïd

ist zum Theil ein Umwandlungsproduct einer in NaCl-Lösung schleimigaufquellenden Substanz (ROVIDAS hyaline Substanz), welche der Hauptbestandtheil der Leukocyten zu sein scheint. Die Kerne bestehen aus Nucleïn oder Nucleoproteïden.

Unter den sogenannten Extractivstoffen sind zu nennen: Glykogen, Lecithin, Protagon und Cholesterin. Das Alkoholextract der Zellen enthält auch Stoffe nicht näher bekannter Art, welche nach ALEX. SCHMIDT zymoplastisch wirken, d. h. die Fähigkeit haben, das Fibrinferment, das Thrombin, aus der Vorstufe desselben, dem Prothrombin abzuspalten. Die Mineralstoffe bestehen wahrscheinlich zum grössten Theile aus Kalium und Phosphorsäure.

Die Blutplättchen (BIZZOZERO) sind blasse, farblose, klebrige Scheibchen von runder oder mehr ovaler Form, welche im Allgemeinen einen 2—3 Mal kleineren Durchmesser als die rothen Blutkörperchen haben. Ueber ihre Natur und physiologische Bedeutung ist viel gestritten worden; und man ist sogar noch nicht ganz darüber einig, ob sie in dem kreisenden Blute vorkommende präformirte Gebilde sind oder nicht. Nach LILIENFELD bestehen sie aus Nucleïn und Eiweiss und dementsprechend sollen sie nach ihm Derivate des Zellkernes sein. Ihre Beziehung zu der Blutgerinnung soll in dem nächsten Abschnitte besprochen werden.

Die Gerinnung des Blutes.

Verschiedene Blutarten gerinnen mit verschiedener Geschwindigkeit; beim Menschen beginnt die Gerinnung etwa 2—3 Minuten nach dem Aderlass, und nach Verlauf von 7—8 Minuten ist das Blut durch und durch vollständig geronnen. Bei mehr langsamer Gerinnung gewinnen die rothen Blutkörperchen Zeit vor der Gerinnung mehr oder weniger stark nach unten zu sinken, und die obere Schicht, welche aus Fibrin mit hauptsächlich farblosen Blutkörperchen besteht, hat dann eine gelbgraue oder röthlich graue Farbe. Diese obere Schicht, die sogenannte Crusta phlogistica oder Speckhaut, wurde früher als charakteristisch für inflammatorische Krankheiten betrachtet. Sie kommt aber überhaupt dann vor, wenn das Blut langsamer als sonst gerinnt oder die Blutkörperchen rascher als gewöhnlich heruntersinken.

Die Gerinnung wird verzögert durch Abkühlen und durch Vermehrung des Kohlensäuregehaltes, weshalb auch das venöse Blut, und in noch höherem Grade das Erstickungsblut, langsamer als das arterielle Blut gerinnt. Durch Zusatz von vielen Stoffen, wie Säuren, Alkalien, Neutralsalzen, Hühnereiweiss, Zuckerlösung, Glycerin oder viel Wasser, kann die Gerinnung verzögert oder verhindert werden. Auch in anderer Weise kann man, wie schon oben gesagt wurde, die Gerinnung gänzlich verhindern. Beschleunigt wird die Gerinnung umgekehrt durch Erhöhung der Temperatur, durch Berührung mit Fremdkörpern, durch Umrühren, Luftzutritt, Verdünnung mit wenig Wasser, Zusatz von fein gepulverter Kohle und durch viele andere Umstände.

Die wichtigste Frage mit Rücksicht auf die Blutgerinnung ist wohl die, warum das in den Gefässen kreisende Blut flüssig bleibt, während das gelassene Blut so rasch gerinnt.

Durch Beobachtungen von mehreren Forschern, wie HUNTER, HEWSON, LISTER, BRÜCKE und FREDERICQ, ist es mit Sicherheit dargethan worden, dass das Blut, so lange es mit der lebendigen, unverletzten Gefässwand in Berührung ist, noch flüssig bleibt. Welcher Art ist aber dieser von der Gefässwand ausgehende Einfluss auf das Flüssigbleiben des Blutes? Die, später von anderen Forschern bestätigten Beobachtungen von FREUND lehren, dass das Blut flüssig bleibt, wenn man es durch eine gefettete Canüle unter Oel oder in mit Vaselin ausgegossene Gefässe auffängt. Die Berührung mit einem nicht eingefetteten Glasstabe oder die Verunreinigung mit geringen Staubmengen rufen dagegen sogar im Vaselingefäss die Gerinnung hervor. Nach FREUND ist es also das Vorhandensein der Adhäsion zwischen dem Blute oder zwischen dessen Formelementen und einer Fremdsubstanz — und als solche wirkt auch die krankhaft veränderte Gefässwand, welches den

Anstoss zur Gerinnung gibt. Der Mangel an Adhäsion würde also das Blut für die Gerinnung schützen.

Bei der Adhäsion des Blutes an irgend einem Fremdkörper scheinen nun die Leukocyten gewissen Veränderungen zu unterliegen, welche in einer bestimmten Beziehung zu der Gerinnung zu stehen scheinen. Ueber die Art dieser Veränderungen gehen nun zwar die Ansichten der verschiedenen Forscher etwas auseinander, indem einige annehmen, dass eine Anzahl von Lukocyten hierbei gänzlich zerfällt, während andere der Ansicht sind, dass nur eine sogenannte Plasmoschise, d. h. ein Austritt von Bestandtheilen aus den Zellen in das Plasma stattfindet. Sei dem nun wie ihm wolle, so viel scheint jedenfalls sicher zu sein, dass der Blutgerinnung ein Uebertreten von Zellbestandtheilen, sei es durch Zerfall von Zellen oder in anderer Weise, in das Plasma vorangeht, und dass die Leukocyten also bei der Gerinnung stofflich betheiligt sind.

Die bei der Blutgerinnung betheiligten Bestandtheile der Leukocyten scheinen zweierlei Art zu sein, nämlich theils solche, welche die Gerinnung beschleunigen, und theils solche, welche dieselbe verhindern können.

Die ersteren Stoffe sind nach Alex. Schmidt in Alkohol lösliche Zellbestandtheile, deren Wirkung durch Erhitzen zum Sieden nicht zerstört wird. Diese Stoffe sind weder Thrombin noch Prothrombin. Sie haben aber nach Schmidt die Fähigkeit, aus dem Prothrombin das Thrombin abzuspalten, weshalb sie auch von ihm als zymoplastische Substanzen bezeichnet werden. Ueber die Natur dieser Stoffe weiss man leider nichts. Die gerinnungshemmenden Bestandtheile der Leukocyten sind dagegen phosphorreiche Proteïde, welche von Schmidt mit den Namen Cytoglobin und Praeglobulin belegt worden sind. Ein Zusatz von diesen Stoffen kann die Gerinnung vollständig hemmen. Durch Zusatz von zymoplastischen Substanzen kann indessen diese hemmende Wirkung wieder aufgehoben werden, und bei der nun folgenden Gerinnung erhält man eine grössere Ausbeute an Faserstoff als ohne Zusatz von gerinnungshemmenden Stoffen. Schmidt erklärt dies durch die allerdings nicht experimentell genügend begründete Annahme, dass diese Stoffe Muttersubstanzen des Faserstoffes darstellen. Aus dem Cytoglobin und dem Praeglobulin soll nämlich nach Schmidt in dem Plasma erst Serumglobulin hervorgehen. Aus dem Serumglobulin soll dann durch die Einwirkung des Thrombins das Fibrinogen sich abspalten, und zuletzt entsteht aus dem Fibrinogen das Fibrin.

Die Angaben von Alex. Schmidt, dass die Leukocyten sowohl gerinnungshemmende als gerinnungsbeschleunigende Stoffe enthalten, sind durch neuere Untersuchungen anderer Forscher bestätigt worden. Bezüglich der Natur dieser Stoffe weichen indessen diese Forscher nicht unerheblich von Alex. Schmidt ab.

Nach Pekelharing tritt vor der Gerinnung aus den Zellen in das Plasma eine Nucleïnsubstanz über, aus welcher bei Gegenwart von löslichen Kalksalzen das Thrombin entsteht. Das Thrombin ist nach ihm eine Kalkverbindung des Prothrombins und es wirkt bei der Gerinnung in der Weise, dass es den Kalk auf das Fibrinogen überträgt, welches dadurch in eine unlösliche, kalkhaltige Proteïnsubstanz, das Fibrin, übergeht. Durch diese Wirkung der Kalksalze erklärt er die von Arthus und Pagès entdeckte Fähigkeit des Alkalioxalates durch Ausfällung der löslichen Kalksalze die Blutgerinnung gänzlich zu verhindern. Die fragliche Nucleïnsubstanz, welche als Prothrombin zu bezeichnen ist, zerfällt leicht und liefert dabei nach Pekelharing Albumose.

Kossel und Lilienfeld haben diese, von anderen Forschern in mehr oder weniger unreinem Zustande dargestellte, unter verschiedenen Namen, wie Gewebsfibrinogen (Wooldridge), Zellfibrinogen (Wright), Cytoglobin und Praeglobulin (Alex. Schmidt), Nucleoalbumin (Pekelharing) beschriebene Nucleïnsubstanz aus Lymphzellen isolirt und näher studirt. Sie haben gefunden, dass es hier um ein Nucleoproteïd sich handelt, welches in naher Beziehung zu der Gerinnung steht und als nächste Spaltungsproducte ein Nucleïn, Leukonucleïn, und Eiweiss liefert. Dieses Eiweiss wird von ihnen Histon genannt und sie haben aus diesen Gründen dem Nucleoproteïde den Namen Nucleohiston gegeben.

Das Histon hat nach Lilienfeld in eminentem Grade die Fähigkeit, die Gerinnung zu hemmen, während dagegen das andere Spaltungsproduct, das Leukonucleïn, als kräftiger Gerinnungserreger wirkt. So lange das Leukonucleïn und das Histon an einander gebunden sind, wirkt das Nucleohiston nicht gerinnungserregend; diese Wirkung tritt erst nach der Spaltung ein. Diese Spaltung kann — was eine Bestätigung der Beobachtungen von Pekelharing ist — durch lösliche Kalksalze erzeugt werden.

Diese Untersuchungen widersprechen also den Angaben von Alex. Schmidt insoferne, als nach ihm die Nucleïnsubstanzen (Cytoglobin und Praeglobulin) nur eine gerinnungshemmende Wirkung ausüben, während die Gerinnungserreger alkohollösliche Stoffe ganz anderer Art sein sollen. Es sind also fortgesetzte Untersuchungen hierüber nöthig; aber so viel scheint doch sicher zu sein, dass aus den Leukocyten vor der Gerinnung in das Plasma theils gerinnungserzeugende und theils gerinnungshemmende Stoffe übergehen. Von welchem Theile der Zellen, dem Cytoplasma oder dem Kerne, stammen nun diese Stoffe? Nach den meisten Forschern stammen sie von dem Cytoplasma, nach Lilienfeld dagegen von dem Kerne her. Die Gerinnung ist nach ihm eine Function des Zellkernes, und daher rührt die Bedeutung der Blutplättchen für diesen Vorgang. Die Blutplättchen enthalten nämlich Nucleïn und sind als Derivate des Zellkernes anzusehen.

In naher Beziehung zu dem oben von der Wirkung der Nucleoproteïde der Lymphzellen auf die Gerinnung Gesagten steht die Frage von der intravasculären Gerinnung. Besonders durch die Arbeiten von Wooldridge weiss man, dass intravenöse Injection einer Lösung von Gewebsfibrinogen, d. h. also von unreinem Nucleohiston, mächtige intravasculäre Gerinnungen erzeugen kann. Wenn dabei die Menge der injicirten Substanz nicht so gross ist, dass der Tod erfolgt, so bemerkt man hierbei, dass nach einem kurzen Stadium von stark erhöhter Gerinnungsfähigkeit ein zweites Stadium von stark herabgesetzter oder gänzlich fehlender Gerinnungsfähigkeit des Blutes folgt. Diese zwei Stadien hat Wooldridge als „positive" und „negative Phase" des Gerinnungsprocesses bezeichnet. Wright und Pekelharing sind nun unabhängig von einander durch ihre Untersuchungen zu der Ansicht gelangt, dass diese negative Phase daher rührt, dass das Nucleoalbumin (Nucleohiston) im Blute unter Abspaltung von Albumose zersetzt wird. Die Albumose hindert nämlich wie bekannt die Gerinnung des Blutes — nach Pekelharing wahrscheinlich dadurch, dass sie den Kalk bindet — und hierdurch wird die negative Phase erklärt. Gerinnungshemmend wie die Albumose wirkt nach Lilienfeld auch das Histon, welches doch keine Albumose ist. Gegenüber der Ansicht, dass die intravasculäre Gerinnung durch eine Nucleïnsubstanz hervorgerufen wird, steht indessen die Angabe von Alex. Schmidt, dass die zymoplastischen Substanzen diejenigen Stoffe sind, welche die intravasculäre Gerinnung erzeugen. Die Möglichkeit kann auch nicht ohne weiteres zurückgewiesen werden, dass die gerinnungserzeugende Nucleïnsubstanz durch alkohollösliche, zymoplastisch wirkende Substanzen verunreinigt ist, welche die positive Phase hervorrufen, während die negative Phase durch einen eiweissartigen Stoff erzeugt wird. Auch bezüglich dieser Frage sind also weitere Untersuchungen nothwendig.

Quantitative Zusammensetzung des Blutes.

Das Mengenverhältniss der Blutkörperchen und des Plasmas schwankt nicht nur in dem Blute verschiedener Thierarten, sondern auch in dem Blute derselben Thierart recht bedeutend. Im Menschenblut fand C. Schmidt beim Manne in 1000 Theilen 513 Gewichtstheile Blutkörperchen und 487 Theile Serum, beim Weibe beziehungsweise 396 und 604 Gewichtstheile. Arronet fand als Mittel von 9 Bestimmungen im Menschenblute 479 p. m. Blutkörperchen und 521 p. m. Serum. Bei Thieren ist die Menge des Plasmas oft relativ grösser und sie kann sogar $^2/_3$—$^3/_4$ von der Gewichtsmenge des Blutes betragen. Die quantitative Zusammensetzung des Plasmas, beziehungsweise des Serums und der Blutkörperchen, ist schon früher besprochen worden. Als Ganzes, d. h. als ein Gemenge von Blutkörperchen und Plasma, enthält das Blut gewöhnlich 770—820 p. m. Wasser mit 180—230 p. m. festen Stoffen. Unter diesen letzteren sind 173—220 p. m. organische und 7—10 p. m. anorganische. Die organischen bestehen aus Hämoglobin und Eiweiss, nebst 6—12 p. m. Extractivstoffen. Der Gehalt an Hämoglobin ist etwa 130—150 p. m. Der Uebersicht halber folgen hier die Analysen von Carl Schmidt. Die Zahlen beziehen sich auf 1000 Gewichtstheile Blut.

	Menschenblut (Mann)		Menschenblut (Weib)	
	Blutkörperchen 513·02	Serum 486·98	Blutkörperchen 396·24	Serum 603·76
Wasser	349·690	439·020	272·560	551·990
Feste Stoffe	163·330	47·960	123·680	51·770
Organische Stoffe	159·590	43·820	120·130	46·700
Anorganische Stoffe	3·740	4·140	3·550	5·070
K_2O	1·586	0·153	1·412	0·200
Na_2O	0·241	1·661	0·648	1·916
Cl	0·898	1·722	0·362	0·144
P_2O_5	0·695	0·071	0·643	2·202

Bezüglich der Menge der einzelnen Bestandtheile ist im Uebrigen Folgendes zu bemerken. Der Gehalt an Zucker beträgt als Mittel 1—1·5 p. m. und die Menge des Harnstoffs soll angeblich 0·2—0·9 p. m. betragen. Die Menge der Milchsäure soll im venösen Menschenblute den Werth von 0·71 p. m. erreichen können (Berlinerblau).

Chlor und Natrium kommen im Allgemeinen vorwiegend in dem Plasma, Kalium und Phosphorsäure dagegen vorwiegend in den Blutkörperchen vor. In einzelnen Blutarten, wie im Hunde- und Rinderblut, sind die Blutkörperchen indessen reicher an Natrium als an Kalium (Bunge). Das Eisen dürfte wohl fast ausschliesslich in den Blutkörperchen vorkommen. Von Mineralstoffen sind im Blute ausserdem auch Mangan sowie Spuren von Lithium, Kupfer, Blei und Silber gefunden worden.

Zusammensetzung des Blutes in verschiedenen Gefässbezirken. Der wichtigste Unterschied zwischen arteriellem und venösem Blut ist der ungleiche Gasgehalt. Der mittlere Gehalt an Sauerstoff und Kohlensäure ist nämlich im arteriellen Blute etwa 22, beziehungsweise etwa 40 Vol. % (die Gasvolumina auf 0° C und 760 *mm* Hg-druck reducirt), während die entsprechenden Zahlen für das venöse Blut etwa 14, beziehungsweise 48 Vol. % betragen. Das sauerstofffreie Erstickungsblut kann sogar gegen 70 Vol. % Kohlensäure enthalten (Vergl. Artikel Blutgase). Dem grösseren Sauerstoffgehalte des arteriellen Blutes entspricht ein grösserer Gehalt an Oxyhämoglobin, welcher den Farbenunterschied der beiden Blutarten bedingt. Das arterielle Blut, welches etwas rascher als das venöse gerinnt, soll dem venösen gegenüber etwas reicher an Wasser, aber ärmer an Blutkörperchen und Hämoglobin sein.

Pfortader- und Lebervenenblut. Abgesehen von der Angabe, dass das Blut der Lebervene ärmer an gewöhnlichen rothen Blutkörperchen, dagegen aber reicher an farblosen und sogenannten jungen rothen Blutkörperchen sein soll, gehen die Angaben über die Verschiedenheiten dieser zwei Blutarten ziemlich auseinander. Dass das Lebervenenblut, der alten Angabe von Claude Bernard gemäss, reicher an Zucker als das Pfortaderblut ist, dürfte wohl nunmehr durch die Arbeiten Seegens sichergestellt sein. Nach der Aufnahme von reichlichen Mengen Kohlehydraten in den Darm kann das Pfortaderblut erheblich reicher an Zucker als das Carotisblut werden; unter diesen Umständen kann es auch Dextrin oder andere Kohlehydrate enthalten. Das Lebervenenblut soll angeblich reicher an Harnstoff als anderes Blut sein (Gréhant und Quinquaud).

Das Milzvenenblut ist bedeutend reicher an Leukocyten als das Blut der Milzarterie; die rothen Blutkörperchen jener Blutart sind kleiner, weniger abgeplattet und mehr resistent gegen Wasser. Die chemischen Unterschiede beider Blutarten sind noch nicht genügend untersucht worden. Das Drüsenvenenblut ist während der Absonderung reicher an Sauerstoff und mehr hellroth; es ist auch etwas ärmer an Wasser und reicher an festen Stoffen. Das Muskelvenenblut ist umgekehrt in Folge gesteigerter Sauerstoffabgabe und noch mehr gesteigerter Kohlensäureproduction im Muskel mehr dunkel und venös während der Arbeit als in der Ruhe.

Zusammensetzung des Blutes unter verschiedenen physiologischen Verhältnissen.

Das Blut verschiedener Geschlechter. Weibliches Blut gerinnt etwas rascher, hat ein etwas niedrigeres specifisches Gewicht, einen grösseren Gehalt an Wasser und einen etwas niedrigeren Gehalt an festen Stoffen als männliches. Nach Schneider ist das rothe Blutkörperchen der Frau schwerer als das des Mannes; enthält auch relativ mehr Hämoglobin und weniger Stroma. Der Hämoglobingehalt ist im Mittel 146 p. m. beim Manne und 133 p. m. beim Weibe.

Das Blut in den verschiedenen Lebensperioden. Das fötale Blut ist bedeutend ärmer an Blutkörperchen und Hämoglobin als das Erwachsener. Einige Stunden nach der Geburt hat das Blut des Kindes denselben Hämoglobingehalt wie das Blut der Mutter. Dann steigt der Gehalt an Hämoglobin und Blutkörperchen, und 2 bis 3 Tage nach der Geburt hat der Hämoglobingehalt ein Maximum von 200—210 p. m. erreicht, welches grösser als in irgend einer anderen Lebensperiode ist. Von nun ab sinkt der Gehalt an Hämoglobin und Blutkörperchen allmählig zu einem Minimum von 110 p. m. Hämoglobin herab, und dieses Minimum tritt zwischen dem 4. und 8. Jahre auf. Bei etwa 20 Jahren wird ein zweites Maximum mit 137—150 p. m. Hämoglobin erreicht und auf dieser Höhe erhält sich der Hämoglobingehalt bis gegen das 45. Jahr. Dann nimmt er langsam und allmählig ab.

Wirkung der Ernährung auf das Blut. Beim Hungern werden die Blutkörperchen weniger rasch als das Plasma umgesetzt, und daher rührt es wahrscheinlich, dass die Zahl der rothen Blutkörperchen dabei ein wenig zunimmt. Der Gehalt an Hämoglobin ist ebenfalls ein wenig vermehrt. Nach einer reichlichen Mahlzeit wird die Anzahl der rothen Blutkörperchen nicht in constanter Weise verändert; dagegen kann, besonders nach Aufnahme von viel Eiweiss, die Anzahl der Leukocyten so stark vermehrt werden, dass eine wahre Verdauungsleukocytose auftritt. Nach einer fettreichen Mahlzeit wird das Plasma bald mehr oder weniger milchig weiss. Auf den Hämoglobingehalt scheint die Nahrung in der Weise einzuwirken, dass eiweissarme Kost ein Herabsinken, eiweissreiche dagegen ein Ansteigen desselben hervorruft. Ausserdem scheint mit einer Verbesserung der Nahrung überhaupt eine allmählige Zunahme des Hämoglobins im Blute stattzufinden. Ueber den Einfluss der Mästung auf den Hämoglobingehalt sind die Angaben nicht ganz übereinstimmend. Nach LEICHTENSTERN soll bei mageren Personen das Blut im Allgemeinen etwas reicher an Hämoglobin als bei fetten desselben Alters sein. MÜNTZ fand dagegen das Blut gemästeter Schafe bedeutend reicher an Hämoglobin, als das der nicht gemästeten Thiere.

Unter denjenigen Existenzbedingungen, welche einen Einfluss auf den Hämoglobingehalt des Blutes ausüben können, verdient ausserdem auch der Aufenthalt in hochgelegenen Regionen erwähnt zu werden. Durch Beobachtungen an sich selbst und anderen Personen, wie auch an Thieren, fand VIAULT als ersten Effect des Aufenthaltes auf hochgelegenen Orten eine sehr bedeutende Zunahme der Anzahl der rothen Blutkörperchen, bei ihm selbst von 5 bis 8 Millionen. Dieser Zunahme entspricht, wie P. BERT, EGGER und MÜNTZ nachgewiesen haben, eine Steigerung des Hämoglobingehaltes, wodurch die Thiere im Stande werden, trotz der Verringerung des Luftdruckes den Sauerstoffgehalt des Blutes fast normal zu erhalten. Diese Acclimatisirung kann übrigens verhältnismässig rasch vor sich gehen.

Die Menge des Blutes ist bei verschiedenen Thierarten und bei verschiedenen Körperzuständen etwas schwankend, wird aber gewöhnlich bei Erwachsenen zu etwa $^1/_{13}$—$^1/_{14}$ und bei Neugeborenen zu etwa $^1/_{19}$ von dem Körpergewichte angeschlagen. Fette Individuen sind relativ blutärmer als magere. Ein Blutverlust bis zu $^1/_4$ der normalen Blutmenge hat kein dauerndes Sinken des Blutdruckes in den Arterien zur Folge, weil nämlich die kleineren Arterien dabei durch Contraction der kleineren Blutmenge sich anpassen. Blutverluste bis zu $^1/_3$ der Blutmenge setzen dagegen den Blutdruck erheblich herab, und Erwachsenen kann ein Verlust von der halben Blutmenge lebensgefährlich werden. Schon während der Blutung wird das rückständige Blut wesentlich verändert. Durch verminderte Se- und Excretion wie auch durch eine reichliche Aufnahme von Parenchymflüssigkeit wird es nämlich reicher an Wasser, etwas ärmer an Eiweiss und bedeutend ärmer an rothen Blutkörperchen. Es tritt also Hydrämie auf. Der Gehalt an Eiweiss nimmt

nun allmählig wieder zu; aber die Neubildung der rothen Blutkörperchen geht langsamer von statten, und erst nach einiger Zeit ist die Zahl der Blutkörperchen wieder auf's Normale gestiegen. Die Neubildung des Hämoglobins hält indessen der Neubildung von Blutkörperchen nicht gleichen Schritt, und es kann also ein chlorotischer Zustand einige Zeit bestehen.

Die Blutmenge kann auch umgekehrt durch Injection von Blut derselben Thierart bedeutend, nach Worm Müller sogar bis zu 83%, vermehrt werden, ohne dass ein abnormer Zustand oder ein dauernd erhöhter Blutdruck eintritt. Eine Vermehrung der Blutmenge bis zu 150% kann jedoch unter beträchtlichen Blutdruckschwankungen direct das Leben gefährden (Worm, Müller). Die Veränderungen des Blutes in Folge einer solchen Transfusion sind folgende: Das überschüssige Wasser wird durch den Harn ausgeschieden und das Blut wird also vorübergehend relativ reicher sowohl an Eiweiss wie an Blutkörperchen. Das Eiweiss des transfundirten Blutserums wird indessen rasch zersetzt, während die rothen Blutkörperchen nur langsam zerfallen, und es besteht also während einiger Zeit eine Polycytämie.

Wird Blut einer anderen Thierart transfundirt, so können unter Umständen mehr oder weniger bedrohliche Symptome eintreten. Dies tritt z. B. ein, wenn die Blutkörperchen des Empfängers von dem Serum des transfundirten Blutes leicht aufgelöst werden, wie z. B. die Blutkörperchen des Kaninchens bei Transfusion von fremdartigem Blute. Dies kann aber umgekehrt auch dann eintreten, wenn die Blutkörperchen des übergeleiteten Blutes von dem Blute des Empfängers aufgelöst werden, wie z. B. wenn einem Hunde Kaninchen- oder Lammblut oder einem Menschen Lammblut transfundirt wird (Landois). Die Blutkörperchen können dabei, vor ihrer Auflösung, zu zäh an einander geklebten Häufchen sich vereinigen, welche die feineren Gefässe verstopfen (Landois); aber andererseits können auch die Stromata der aufgelösten Blutkörperchen zu umfangreichen intravasculären, tödtlich wirkenden Gerinnungen Veranlassung geben. Das Stroma der rothen Blutkörperchen wirkt nämlich, wie besonders von Alex. Schmidt und seinen Schülern gezeigt worden ist, ebenso wohl coagulirend auf das Blut wie andere Zellsubstanz.

O. HAMMARSTEN.

Blutgase. Jede Zelle bedarf zu ihrer Erhaltung bestimmter Substanzen, welche in derselben, gewissen chemischen Processen unterworfen, theilweise zum Aufbau neuer Zellenelemente, theilweise zur Wärme- und Kraftproduction verwendet werden. Die Wärme- und Krafterzeugung in der Zelle beruht auf einer an Ort und Stelle stattfindenden Verbrennung der Nahrungsstoffe, welche an das Vorhandensein von Sauerstoff gebunden ist. Als Producte dieser Verbrennung entstehen neben einer ganzen Reihe anderer Substanzen, hauptsächlich Kohlensäure und Wasser. Je energischer die Lebensäusserungen, das Wachsthum, die Bewegungen der Zelle, desto mehr Sauerstoff wird in ihr verbraucht, desto mehr Kohlensäure gebildet. Dem im Organismus circulirenden Blute kommt die Aufgabe zu, jeder Zelle den zu ihrem Leben nothwendigen Sauerstoff zuzuführen, sowie die für ihre Existenz schädliche Kohlensäure fortzuschaffen. Dieser im Innern des Organismus stattfindende Gaswechsel, Abgabe von Sauerstoff an die Gewebe und Absorption von Kohlensäure durch das Blut, nennt man innere Athmung, im Gegensatz zur äusseren Athmung, bei welcher das Blut in Contact mit der atmosphärischen Luft sich in den Lungen seiner Kohlensäure entledigt und frischen Sauerstoff aufnimmt. Bei der hervorragenden Bedeutung der inneren Athmung für die ganze Lehre des Stoffwechsels im thierischen Organismus, ist es begreiflich, dass die Bedingungen, welche dem thierischen Gaswechsel zu Grunde liegen, stets das lebhafte Interesse der Physiologen erregt haben, und dass die Lehre

der Blutgase seit vierzig Jahren ein Hauptgegenstand physiologischer Forschung gewesen ist.

Der erste, der im Blute das Vorhandensein von Gasen erkannte, war R. Boyle, indem er Blut der Einwirkung der Luftpumpe aussetzte. Die richtige Natur dieser Gase wurde aber zuerst von Priestley für den Sauerstoff und von H. Davy für die Kohlensäure erkannt. Seitdem folgt eine lange Reihe von Autoren, welche sich ebenfalls mit dieser Frage beschäftigten. Eine wesentliche Beförderung haben aber unsere Kenntnisse über die Gase des Blutes erst durch die Untersuchungen von Lothar Meyer, von Ludwig, Pflüger und ihren Schülern gefunden. Zur Entgasung des Blutes setzten Ludwig und Pflüger dasselbe in eigens dazu construirten Quecksilbergaspumpen der Einwirkung des Toricellischen Vacuums aus. Die auf diese Weise erhaltenen Gase wurden in ein Eudiometer aufgefangen und analysirt. (Nähere technische Angaben findet man in Hoppe-Seyler, Physiologische Chemie, oder Hermann, Handb. d. Physiol. Bd. IV. 2.)

Das mit Hilfe der Quecksilbergaspumpe aus dem Blute extrahirbare Gasgemenge besteht aus Sauerstoff, Kohlensäure und Stickstoff. Während der Gehalt des Blutes an Stickstoff nur geringen Schwankungen unterworfen ist, schwanken die Sauerstoff- und Kohlensäurewerthe nicht nur unter verschiedenen Individuen derselben Art, sondern bei einem und demselben Thiere innerhalb sehr weiter Grenzen, so dass die Zahlen, die wir an dieser Stelle mittheilen, blos als Beispiele zu betrachten sind, welche dem Leser eine Idee der quantitativen Zusammensetzung der Blutgase geben sollen.

In 100 Vol. art. Blut sind absorbirt. — Vol. bei 0° u. 760 *mm* Hg.

	O		CO_2		N	
		Mittel		Mittel		Mittel
Hund (Pflüger) 12 Versuche	18.7 25.4	22.2	23.9 42.6	34.3	1.2 3.3	1.8
Hammel (Schelkow) 2 Analysen	9.5 11.9	10.7	41.9 48.3	45.1	2.2 1.4	1.8
Kaninchen (Walter) 4 Analysen	10.7 14.6	13.2	31.3 36.5	34.0	1.7 2.3	2.1
Mensch (Setzchenow)		21.6		40.3		1.6

Der Gasgehalt des arteriellen Blutes ist in allen grösseren Arterien derselbe; Mathieu und Urbain haben Unterschiede im Sauerstoffgehalt der grösseren und kleineren Arterien unabhängig von ihrer Entfernung vom Herzen gefunden, eine Erscheinung, welche sich aus der verschiedenen Zusammensetzung des Blutes in den kleinen Arterien erklären lässt; dieselben führen ein an Blutkörperchen ärmeres Blut als die grossen Stämme.

In den Capillaren gibt das Blut Sauerstoff an die Gewebe ab und nimmt dafür Kohlensäure auf. Demnach wird das venöse Blut einen geringeren Sauerstoff- und einen stärkeren Kohlensäuregehalt aufweisen als das arterielle. Die Veränderungen, welche das arterielle Blut in den Capillaren erfährt, hängen vorzugsweise von der Intensität des Stoffwechsels im betreffenden Organ ab. Je intensiver die Stoffwechselvorgänge, desto mehr wird Sauerstoff verbraucht und Kohlensäure producirt. Aus der Beschaffenheit des Venenblutes lassen sich aber nicht ohne Weiteres Schlüsse über die Intensität der Lebensvorgänge ziehen. So sehen wir aus einer thätigen Drüse das Blut hellroth fast wie arterielles herausfliessen, während das Venenblut der ruhenden Drüse eine dunkle Farbe aufweist. Und doch herrscht in der thätigen Drüse ein viel regerer Stoffwechsel als in der ruhenden. Die Ursache dieses scheinbaren Widerspruches beruht in der verschiedenen Blutversorgung und Strömungsgeschwindigkeit im ruhenden und thätigen Organ. Um ein Bild von der durchschnittlichen Grösse des Gaswechsels zu erhalten, muss das venöse Blut direct aus dem rechten Ventrikel entnommen werden. Aus einer Reihe von Doppelanalysen von Hundeblut hat Schöffer folgende Werthe für Arterien- und Venenblut erhalten:

	Sauerstoff	Kohlensäure	Stickstoff
Arterienblut	19.2	39.5	2.7
Venenblut	11.7	45.3	1.7
Differenz	— 7.3	+ 5.8	

Berücksichtigt man die von verschiedenen Autoren (PREYER, EWALD, FINKLER, MATHIEU und URBAIN, PAUL BERT) veröffentlichten Vergleichungsanalysen von Arterien- und Venenblut, so findet man im Durchschnitt im Venenblut ein Deficit von 8·2% Sauerstoff und ein Plus von 9·2% Kohlensäure. Je nach den individuellen Verhältnissen ist die Differenz zwischen beiden Blutarten grossen Schwankungen unterworfen. So beträgt die grösste Sauerstoffdifferenz in 5 Versuchen von SCHÖFFER 11·2% die kleinste 3·5%. Diese grossen individuellen Unterschiede in der quantitativen Zusammensetzung der Blutgase bei verschiedenen Individuen derselben Species, hängen hauptsächlich von der Zusammensetzung des Blutes (insbesondere für die CO_2 von der Alkalescenz), von der Kreislaufgeschwindigkeit und von der Intensität der Stoffwechselvorgänge im Moment der Untersuchung ab. Nach den Untersuchungen von FINKLER wächst die Differenz zwischen Arterien- und Venenblut in dem Maasse, wie die Geschwindigkeit des Blutstromes abnimmt. Bei Muskelarbeit ist trotz der beschleunigten Circulation der Unterschied zwischen Arterien- und Venenblut grösser als in der Ruhe. Der Einfluss der vermehrten Ventilation des Blutes bei der Arbeit gibt sich im Arterienblut in einem erhöhten Sauerstoffgehalt kund.

Wird die normale Athmung gehemmt, d. h. nimmt man dem Blute die Möglichkeit, sich seiner Kohlensäure zu entledigen und frischen Sauerstoff aufzunehmen, so wird der Sauerstoffvorrath aufgezehrt, während immer grössere Kohlensäuremengen sich im Blute anhäufen, bis zum Moment, wo für das Thier das Leben unmöglich wird. Im Erstickungsblute kann der Sauerstoff bis auf einen kleinen Rest 0·4—0·9% verschwinden, während die Kohlensäure in erheblichem Maasse (60% und darüber zunimmt).

Es fragt sich nun: wie sind die Blutgase im Blute vertheilt und welche Rolle spielen beim Gaswechsel die verschiedenen Blutbestandtheile?

Der Antheil des Plasmas an der Gasbindung im Vergleich zum Serum des defibrinirten Blutes ist mit Sicherheit nicht festzustellen, und lässt sich eigentlich nur am Pferdeblut untersuchen. Die Zeit, die zur Abscheidung des Plasmas nothwendig ist, genügt aber, wie ZUNTZ und ich es feststellen konnten, um erhebliche Veränderungen in der inneren Zusammensetzung des Blutes hervorzurufen, welche sich durch eine deutliche Abnahme der Alkalescenz kundgeben. Trennt man mit Hilfe der Centrifuge das Serum von den dazu gehörigen Blutkörperchen und untersucht man die Blutgase in diesen beiden Blutbestandtheilen, so fällt als erster Hauptunterschied die fast vollkommene Freiheit des Serums an Sauerstoff auf. Die im Serum enthaltene Sauerstoffmenge (nach PFLÜGER und ZUNTZ 0·1 – 0·2%) entspricht ungefähr der durch Berechnung festgestellten einfach physikalisch absorbirten Menge. Die nahezu gesammte Quantität des Sauerstoffes ist an den Blutkörperchen gebunden. Der Kohlensäuregehalt des Serums ist stets grösser als der des Blutes, jedoch nicht so, dass sich daraus schliessen liesse, dass die Gesammtmenge der Blutkohlensäure im Serum enthalten sei. In 25 Kohlensäurebestimmungen im Rindsblute habe ich einen durchschnittlichen Kohlensäuregehalt von 53·47% gefunden, während der Durchschnittswerth aus 8 Bestimmungen im Rindsserum 71·4% CO_2 betrug. Nimmt man als Grundlage der Berechnung die von BUNGE für Rindsblut ermittelten Zahlen, wonach von 100 Theilen Blut 68·1 dem Serum und 31·9 den Körperchen zufallen sollen, so geht ohne Weiteres aus den oben mitgetheilten Zahlen hervor, dass das Serum unmöglich sämmtliche Blutkohlensäure enthalten kann. Durch blosse Auspumpung gelingt es nicht das Serum von der Totalität seiner Kohlensäure, selbst bei tagelangem Pumpen, zu befreien, während Blut mit der PFLÜGER'schen Pumpe in kurzer Zeit vollständig leer gepumpt werden kann. Um das Serum vollständig zu entgasen, braucht man nur demselben eine Säure oder sogar ausgepumpten Blutkörperchenbrei zuzusetzen. Man unterscheidet demnach im Serum eine auspumpbare und eine gebundene Kohlensäure. Das Verhältnis der auspumpbaren zur gebundenen Kohlensäure hat PFLÜGER in zwei Serumanalysen aus arteriellem Hundeblute 44·6 resp. 35·2% auspumpbaren zu 4·9 resp. 9·3% gebundenen gefunden. Andere Autoren haben für die gebundene Kohlensäure wesentlich höhere Werthe gefunden; die niedrigen, von PFLÜGER ermittelten Werthe beruhen im Wesentlichen auf der kräftigeren Wirkung der von ihm verwendeten Pumpe.

In welcher Form sind nun der Sauerstoff und die Kohlensäure im Blute enthalten? Die blosse Betrachtung der Sauerstoff- und Kohlensäurewerthe im Blute, genügt schon, um uns die Ueberzeugung beizubringen, dass so grosse Gasmengen unmöglich einfach physikalisch durch das Blut absorbirt werden können. Betrachten wir zunächst die Sauerstoffzahlen: Arterielles Blut enthält durchschnittlich 20 Vol. % Sauerstoff bei 0° und 760° *mm* Hg. Druck. Den Absorptionscoëfficienten des Blutes für Sauerstoff bei Körpertemperatur berechnet ZUNTZ auf Grund der Zahlen von P. BERT auf 0·0262. Also würden 100 ccm. Blut aus einer reinen Sauerstoffatmosphäre bei 760 *mm* Druck 2·6 Vol. absorbiren. Wir sind jetzt schon von den gefundenen Zahlen weit entfernt; die Entfernung nimmt aber noch zu, wenn wir bedenken, dass der

Partiardruck des Sauerstoffes in der atmosphärischen Luft nur etwa $^1/_5$ beträgt, so dass der in 100 Vol. Blut physikalisch absorbirte Sauerstoff nur noch 0·52 Vol. beträgt. Aus einer reinen Kohlensäureatmosphäre wären 160 Vol. Blut im Stande, wenn wir als Absorptionscoëfficient der Kohlensäure bei Körpertemperatur den von Setschenow ermittelten Werth 0·57 annehmen, allerdings 57 Vol. Kohlensäure rein physikalisch zu absorbiren, eine Zahl, welche sogar grösser als die gewöhnlichen Kohlensäurewerthe des venösen Blutes wäre. Allein man muss bedenken, dass die Kohlensäureatmosphäre, aus welcher das Blut seine Kohlensäure schöpft nicht 760 *mm* Hg, sondern nur etwa 35—40 *mm* beträgt; d. h. die Kohlensäurespannung in den Geweben beträgt nur 5% einer Atmosphäre, so dass demnach der physikalisch absorbirte Theil der Kohlensäure nur noch 2·85 Vol. % betragen würde. Ebenso wie der Sauerstoff muss also die Kohlensäure anders als rein absorbirt im Blute enthalten sein. In der That haben die Untersuchungen der letzten Jahrzehnte gezeigt, dass bei der Absorption und Dissociation des Sauerstoffes und der Kohlensäure im Blute lockere chemische Verbindungen eine wesentliche Rolle spielen, die wir nun etwas näher betrachten möchten.

Sauerstoff. In einer Reihe von absorptiometrischen Versuchen zeigte Lothar Meyer (1857), dass der Gehalt des Blutes an Sauerstoff bei wechselndem Drucke nur sehr geringe Aenderungen erfährt, dass also ein grosser Theil des Gases chemisch gebunden sein muss. Einige Jahre später fand Hoppe-Seyler, dass das von ihm zum ersten Male dargestellte Hämoglobin die Eigenschaft besitzt, Sauerstoff locker chemisch zu binden und dem Vacuum wieder abzugeben. Durch Auspumpen einer vorher mit Sauerstoff gesättigten Hämoglobinlösung fanden Hoppe-Seyler und seine Schüler, dass 100 *g* Oxyhämoglobin Sauerstoffmengen zu binden vermögen, welche zwischen 78·93 und 168·4 ccm. bei 0° und 760 *mm* Hg. betrugen. Nach einer anderen Methode, durch Austreibung des Sauerstoffs mittelst Kohlenoxyd, fand Dibkowski für 100 *g* Oxyhämoglobin 156·6 ccm. Sauerstoff. Die höchsten Werthe bekam aber Preyer, indem er eine ausgepumpte Hämoglobinlösung mit gemessenen Mengen Sauerstoff zusammenbrachte und bestimmte, wie viel Sauerstoff aufgenommen wurde; er fand dass 100 *g* Hämoglobin 161·8 bis 180·3 ccm. Sauerstoff aufzunehmen vermögen. Diese Resultate führten Hoppe-Seyler zur Annahme, dass der Sauerstoff in einem einfachen bestimmten Verhältnis vom Hämoglobinmolekül aufgenommen wird, und zwar so, dass ein Molekül Hämoglobin 2 Atome Sauerstoff in lockerer Verbindung festzuhalten im Stande ist.

Ausgehend von dem damals als richtig geltenden Eisengehalt des Hämoglobins 0·42% berechnete er, dass 100 *g* Hämoglobin 167·38 ccm. Sauerstoff bei 0° und 760 *mm* Hg. binden können, eine Zahl, welche in der That innerhalb der experimentell gewonnenen Resultate fiel. Dieses von Hoppe-Seyler ermittelte einfache Verhältnis muss aber als ein zufälliges bezeichnet werden, obschon, wie wir später sehen werden, ein solches in der That existirt. Hoppe war bei seiner Berechnung von einem Eisengehalt = 0·42% ausgegangen, ein Werth, der nach den Analysen von Zinoffsky und mir entschieden zu hoch gegriffen ist, denn in allen von uns analysirten Hämoglobinarten haben wir einen Eisengehalt von 0·334—0·336% gefunden. Ferner werden alle diese Bestimmungen erheblich erschwert dadurch, dass während des Versuchs eine nie vollständig zu vermeidende Zersetzung des Oxyhämoglobins eintritt, deren Stärke nach der Methodik von Hoppe-Seyler nicht zu bestimmen war. Auf einer ähnlichen Zersetzung des Hämoglobins beruhen auch, wie Hüfner gezeigt hat, die abweichenden Resultate von Chr. Bohr. Mit Hilfe einer sehr genauen Methode, der sogenannten spektrophotometrischen Methode war es Hüfner vorbehalten, die Menge des Oxyhämoglobins in der Lösung direct zu bestimmen. Das Princip dieser Methode basirt darauf, dass der Extinctionscoëfficient einer gefärbten Flüssigkeit für einen bestimmten Spectralbezirk der Concentration direct proportional ist, so dass $C : E = C_1 : E_1$, wenn C und C_1 verschiedene Concentrationen und E und E_1 die entsprechenden Extinctionscoëfficienten bezeichnen. Aus der Gleichung $\frac{C}{E} = \frac{C_1}{E_1}$ folgt also, dass für einen und denselben Farbstoff diese Relation, welche das Absorptionsverhältnis genannt wird. eine Constante sein muss. Kennt man nun ein für allemal diese Constante, so lässt sich durch Bestimmung des Extinctionscoëfficienten die gesuchte Concentration direct bestimmen. (Eine ausführliche

Beschreibung der Methode befindet sich im Journ. f. prakt. Chemie N. F. Bd. XVI. Quantitative Spectralanalyse und ein neues Spectrophotometer.) Mit Hilfe dieser Methode konnte nun Hüfner das Bindungsvermögen des Hämoglobins für Sauerstoff mit absoluter Genauigkeit bestimmen; er fand dabei, dass ein Molekül Hämoglobin, mit 1 Atom Fe, der Procentgehalt des letzteren = 0·334 angenommen, genau 2 Atome Sauerstoff, oder dass 1 *g* Hämoglobin 1·34 ccm. Sauerstoff binden kann.

Wie gestaltet sich nun der Absorptionsmechanismus des Sauerstoffs durch das Hämoglobin? Nachdem L. Meyer gezeigt hatte, dass selbst bei niedrigem Luftdrucke das Blut sich noch vollständig mit Sauerstoff zu sättigen vermag, prüften Fränkel und Geppert die Verhältnisse am lebenden Thiere. Diese Autoren setzten ihre Versuchsthiere während einiger Zeit dem Einfluss einer Atmosphäre von einem bestimmten Drucke aus und untersuchten am Ende des Versuchs die Zusammensetzung der Blutgase. Sie fanden, dass bis zu einem Druck von 410 *mm* Hg der Sauerstoffgehalt des Blutes gleich hoch wie im Controlversuch bei gewöhnlichem Luftdruck sein kann; erst bei einem Luftdruck von 380 *mm* beobachtet man eine constante Verminderung des Sauerstoffgehaltes des Blutes. Dem gegenüber hatte P. Bert gefunden, dass Hunde, welche in einer Luft von 560—570 *mm* athmeten (entsprechend einer Meereshöhe von ca. 2400 *m*) durchschnittlich eine etwas geringere Sauerstoffsättigung als unter normalem Drucke aufwiesen. Eine exacte und eingehende Prüfung der Absorptionsverhältnisse des Hämoglobins wurde in den letzten Jahren von Hüfner mit Hilfe seines Spectrophotometers vorgenommen, und die von ihm gewonnenen Resultate verdienen auch am meisten Berücksichtigung. Er fand, dass wenn man eine Hämoglobin-, resp. eine Blutlösung mit einem sauerstoffhaltigen Gasgemisch lange genug schüttelt, nach einer gewissen Zeit die Sauerstoffabsorption aufhört und das Gleichgewicht sich herstellt. Dabei wird aber nicht die ganze Hämoglobinmenge in Oxyhämoglobin umgewandelt; selbst wenn man das Blut mit atmosphärischer Luft bei gewöhnlichem Drucke schüttelt, bleibt noch eine kleine Menge, etwa 1·5% Hämoglobin übrig, während 98·5% in Oxyhämoglobin umgewandelt werden. Man kann nun die Blutlösung mit Gasgemischen von geringerem Sauerstoffgehalt schütteln, das Verhältnis zwischen dem reducirten und dem Oxyhämoglobin bleibt so zu sagen unverändert. Bei einem Sauerstoffpartiardruck von 100 *mm*, gleich einem Barometerdruck von 477 *mm* fand Hüfner 2·3 % Hämoglobin und 97·6% Oxyhämoglobin. Erst wenn der Sauerstoffpartiardruck weniger als 75 *mm* Hg beträgt, nimmt die Proportion des Oxyhämoglobins rasch ab, so dass sie bei 50 *mm* P. D. nur noch 95·4% und bei 25 *mm* P. D. 91·2 % beträgt. Diese Erscheinung ist von der allergrössten biologischen Wichtigkeit, denn sie gibt uns die Erklärung, warum Thiere und Menschen auf sehr hohen Altituden ohne beträchtliche Störungen leben können.

Das Hämoglobin, resp. das Blut ist also im Stande, Sauerstoff innerhalb weiter Grenzen so zu sagen unabhängig vom Partiardruck zu binden; erst unterhalb einer gewissen Grenze wird der Einfluss des Partiardruckes fühlbar. Nach den oben angegebenen Zahlen ersehen wir, dass ein P. D. von 75 *mm* Sauerstoff genügt, um dem Oxyhämoglobin annähernd das Gleichgewicht zu halten. Sinkt aber der P. D. unterhalb 75 *mm*, wie es in den Geweben der Fall ist, so tritt Dissociation des Oxyhämoglobins ein und das Blut gibt Sauerstoff ab. Diese Zahl von 75 *mm*, die nothwendig ist, um eine erhebliche Dissociation des Oxyhämoglobins zu verhindern, stimmt auch mit den von Herter experimentell festgestellten Werthen für die Sauerstoffspannung im arteriellen Blute überein. Im venösen Blute, in welchem das Hämoglobin nur noch zu 55—60% mit Sauerstoff gesättigt ist, sinkt dementsprechend die Spannung des Sauerstoffs, die nur noch etwa 25—30 *mm* beträgt.

Kohlensäure. Die Thatsache, dass im Serum relativ mehr Kohlensäure als im Gesammtblut enthalten ist, musste schon den Verdacht erwecken, dass im Gegensatz zum Sauerstoff, die Bindung der Kohlensäure nicht von den geformten Elementen, sondern von gelösten Blutbestandtheilen besorgt wird. Dazu schienen auch a priori die in relativ grosser Menge im Blute vorhandenen Alkalien am besten geeignet zu sein. Als nun aber L. Meyer den Versuch machte, die Kohlensäureabsorption durch das Blut mit der einer Sodalösung zu identificiren, stiess er auf eine Anzahl Schwierigkeiten, die er vorläufig zu lösen nicht vermochte.

Ebenso zeigte sich bei den Versuchen von Pflüger und von Zuntz, dass wenn man eine Lösung von doppeltkohlensaurem Natron zu entgasen versucht, deren Procentgehalt an Alkali ungefähr gleich demjenigen des Blutes 0·1—0·3% Soda entspricht, es selbst durch tagelanges Auspumpen mit der Pflüger'schen Pumpe bei 40° nicht gelingt, viel mehr als 1/4 der in der Lösung enthaltenen Kohlensäure zu gewinnen. Setzt man dagegen Blut der Wirkung der Gaspumpe aus, so kann man nicht nur die gesammte Kohlensäure

mit Leichtigkeit evacuiren, sondern noch erhebliche Mengen Soda, die dem ausgepumpten Blute zugesetzt werden, zersetzen. Aus dem Serum entweicht die Kohlensäure zwar ähnlich langsam, wie aus der Bicarbonatlösung; sie entweicht aber bis auf geringe Reste. Setzt man dem Serum ausgepumpten Blutkörperchenbrei hinzu, so wird dadurch die Evacuation der Kohlensäure erheblich beschleunigt.

Diese Thatsachen zeigen zur Genüge, dass die Verhältnisse im Blute nicht so einfach wie in einer alkalischen Salzlösung sich gestalten, und mit den letzteren nicht ohne Weiteres identificirt werden können. Die kohlensäureaustreibende Wirkung des ausgepumpten Blutes führt uns im Gegentheil direct zur Annahme der Existenz einer dissociirenden Substanz im Blute, welche die Eigenschaften einer schwachen Säure haben muss. Diese Rolle wurde zunächst der im Blute enthaltenen Phosphorsäure zugeschrieben. Dieselbe ist aber in so kleiner Menge im Blute enthalten, dass sie kaum in Betracht kommen kann. Viel wichtiger sind in dieser Beziehung die Eiweisskörper des Blutes. Die sauren, resp. basischen Affinitäten der Eiweisskörper sind äusserst schwach und je nach den Eigenschaften und der chemischen Masse der Körper, mit welchen sie zusammenkommen, können sie ebensowohl als Säuren wie als Basen thätig sein.

Dass in der That die Eiweisskörper des Blutes bei der Kohlensäurebindung als schwache Säuren thätig sein können, haben zunächst Sertoli und Setschenow für die Globuline gezeigt. Man darf aber nicht so weit gehen, und denselben die Hauptrolle oder sogar die ausschliessliche Rolle bei diesem Vorgang zuschreiben, wie es neuerdings von Bohr geschehen ist, der für das Hämoglobin eine erhebliche kohlensäurebindende Kraft will nachgewiesen haben. Aus seinen Versuchen hat man vielmehr den Eindruck, dass er mit unreinen, nicht genügend von Alkali befreiten Hämoglobinpräparaten gearbeitet hat; leider fehlen Angaben über den Aschengehalt der von ihm verwendeten Präparate. In diesen Versuchen von Bohr, angenommen, dass er mit einer Reinsubstanz experimentirt hätte, würde das Hämoglobin nicht als Säure, sondern als schwache Base gewirkt haben. Es existiren allerdings Beobachtungen, in welchen die Eiweisskörper des Blutes, u. A. das Hämoglobin unter gewissen Umständen basische Eigenschaften gezeigt haben, und im Stande waren, saure Affinitäten zu sättigen. Setschenow und nach ihm Zuntz haben gefunden, dass reine wässerige Hämoglobinlösungen bei hohem P. D. dieses Gases mehr davon aufnehmen, als ihr Volum Wasser absorbiren würde, ferner dass schwach alkalische Hämoglobinlösungen bei niedrigem P. D. weniger, bei hohem (über 50% CO_2) mehr Kohlensäure chemisch binden, als der Umwandlung ihres Alkalis in Bicarbonat entsprechen würde. Solche hohe Kohlensäurespannungen kommen aber unter normalen Verhältnissen im Organismus nicht vor. Da Bohr aber diese kohlensäureabsorbirende Wirkung des Hämoglobins bereits bei niedrigem P. D. beobachtet hat, so stehen seine Beobachtungen mit denen von Zuntz bis zu einem gewissen Grade in Widerspruch. Eine Nachprüfung der Bohr'schen Versuche erscheint nothwendig. Das Lecithin soll ebenfalls nach Setschenow als schwache Base wirken können.

Der Hauptfactor für die Kohlensäurebindung ist aber zweifellos das Alkali des Blutes. Der beste Beweis für diese Behauptung ist das Verhältnis zwischen Kohlensäure und Blutalkalescenz bei gleichem Kohlensäure-Partiardruck (Jaquet). Für einen Partiardruck von 50 *mm* CO_2 findet man bei einer Alkalescenz von 445—413 *mg* CO_3Na_2 für 100 ccm. Blut eine Kohlensäuremenge von 53%. Vermindert man die Alkalescenz um 10%, so sinkt die Kohlensäuremenge auf 42·5% und bei einer Verminderung der Alkalescenz um 20% beträgt die Kohlensäuremenge nur noch 30·3%. Ebenfalls sieht man, wenn man das Blut mit einer genügend starken Säure neutralisirt, die Menge der darin enthaltenen Kohlensäure beinahe auf den physikalisch absorbirten Rest reducirt (Walter). Je grösser die Menge des freien Alkalis, um so grösser die Kohlensäuremenge, die gebunden werden kann.

Die Kohlensäureabsorption im Blute ist wie Zuntz, Setschenow und Gaule gezeigt haben, noch vom Kohlensäure-Partiardruck abhängig. Wird Blut mit einer Kohlensäureatmosphäre von einem bestimmten Partiardruck in Contact gebracht, so wird das freie Alkali, respective die Soda einen Theil der Kohlensäure unter Bildung von Bicarbonat absorbiren. Dieser erste Theil des Processes wird ohne wesentliche Erhöhung des Partiardruckes, wie es bei der Umwandlung einer Sodalösung in Bicarbonat der Fall ist, stattfinden. Ist aber eine gewisse Menge Bicarbonat vorhanden, so wird nach und nach der

Einfluss der Dissociation des bereits gebildeten Bicarbonates bemerklich werden, und bei niedrigem CO_2 Partiardruck der Bicarbonatbildung entgegen wirken. Um den Einfluss der Dissociation des Bicarbonates zu paralysiren und die immer spärlicher werdenden Sodamolecüle in Bicarbonat weiter umzuwandeln, muss der Kohlensäure-Partiardruck steigen. Mit der Zunahme des Kohlensäure-Partiardruckes treten aber die mit schwach sauren Affinitäten behafteten Eiweisskörper, die wir der Einfachheit wegen als Subacide bezeichnen wollen, und welche bis dahin an Alkali gebunden waren, mit der Kohlensäure in Conflict. Die Kohlensäure sucht denselben durch Massenwirkung Alkali zu entreissen, um Soda, respective Bicarbonat zu bilden, wobei Subacide in Freiheit gesetzt werden. Je höher die Kohlensäure-Spannung, d. h. um so kräftiger ihre Massenwirkung, desto mehr Subacide werden in Freiheit gesetzt. Sobald aber der Kohlensäure-Partiardruck wieder sinkt, wie z. B. in den Lungen, so wendet sich der Conflict zwischen Kohlensäure und Subaciden zu Gunsten der letzteren um. Sie reissen wiederum Alkali an sich und setzen Kohlensäure in Freiheit. Kommt dann wiederum das Blut in den Geweben mit einer Atmosphäre von hohem Kohlensäure-Partiardruck in Contact, so wird von Neuem den Subaciden Alkali entrissen unter stetiger Zunahme der Kohlensäure-Spannung im Blute. Also ist der Partiardruck der Kohlensäure ebenfalls maassgebend für die Bindung dieses Gases durch die Blutalkalien.

Dieser Begriff des Partiardruckes ist von so hervorragender Wichtigkeit, dass es uns an dieser Stelle gestattet sein möchte, uns etwas näher damit zu befassen. Unter Partiardruck eines bestimmten Gases in einem Gasgemisch versteht man den bei 0° in *mm* Hg ausgedrückten Druck, den das Gas als Theil des Gesammtdruckes auf seine Umgebung ausübt. Bringt man ein solches Gasgemenge in einem geschlossenen Raum mit einer Flüssigkeit in Contact, so werden nach der Theorie von CLAUSIUS Molecüle dieses Gases in die Flüssigkeit hineingetrieben, worin sie sich unter den Flüssigkeitsmolecülen vertheilen; mit einem Worte, es wird von der Flüssigkeit eine bestimmte Menge Gas absorbirt. Von den absorbirten Gasmolecülen werden Dank ihrer lebendigen Kraft immer wieder eine Anzahl sich befreien und zum gasförmigen Zustande zurückkehren. Je mehr absorbirte Gasmolecüle in der Flüssigkeit, desto mehr werden in der Zeiteinheit wieder frei. Nach und nach wird sich ein Zustand des Gleichgewichtes herstellen, in welchem gleichviele Gasmolecüle absorbirt werden als in der Zeiteinheit von dem absorbirten wieder zum gasförmigen Zustande zurückkehren. Dieser Gleichgewichtszustand stellt die Spannung des Gases in der Flüssigkeit dar. Setzt man im Gasgemenge den Partiardruck des betreffenden Gases herab, so wird die Flüssigkeit der Atmosphäre einen Theil der darin enthaltenen Gasmolecüle abgeben; die Befreiung der Gasmolecüle nimmt im Verhältnis zur Absorption zu, und die Spannung des Gases in der Flüssigkeit sinkt. Die Methoden, welche zur Bestimmung der Spannung eines Gases in einer Flüssigkeit angewendet werden, beruhen einfach auf dem Princip der Herstellung des Gleichgewichts zwischen der Flüssigkeit und einer mit derselben im Contact stehenden Atmosphäre. Man bestimmt dann den Procentgehalt des betreffenden Gases in der Atmosphäre, aus welcher Zahl sich die Spannung in *mm* Hg ergibt. Ein sehr zweckmässiger Apparat zur Ermittelung der Spannung der Blutgase ist der von PFLÜGER angegebene Aerotonometer. Andere zum gleichen Zweck dienende Apparate sind von HÜFNER und JAQUET (Absorptionstonometer) beschrieben worden.

Wie die Mengenverhältnisse der Kohlensäure, so schwanken ihre Spannungswerthe im Blute innerhalb ziemlich weiter Grenzen. Nach STRASSBURG schwankte die Spannung der Kohlensäure im arteriellen Blute in 10 Versuchen zwischen 2·1 und 3·8%, im Durchschnitt 2·8% oder 21·28 *mm* Hg; in der gleichen Versuchsreihe fand er für die Kohlensäurespannung im venösen Blute Zahlen, welche sich innerhalb der Grenzwerthe 4·7 und 6·4%, im Durchschnitt 5·4% oder 41·04 *mm* Hg bewegten. GAULE bestimmte gleichzeitig die Spannung und die Menge der Kohlensäure. Im Blute von 4 erstickten Hunden fand er

Spannung in *mm* Hg	Gehalt in Vol. %
36·3	45·1
44·7	37·0
48·0	44·9
92·0	36·0

In diesen Zahlen scheint beim ersten Anblick keine Beziehung zwischen Spannung und Menge der im Blute absorbirten Kohlensäure zu bestehen. Dies rührt einfach daher, dass in diesen Versuchen ein für die Absorption sowie für die Spannung sehr wichtiger Factor ausser Acht gelassen wurde, nämlich die Blutalkalescenz. Bei einer hohen Alkalescenz des Blutes wird dasselbe eine grössere Menge Kohlensäure binden können, ohne dass die Spannung dabei beträchtlich steigt. Ist aber die Blutalkalescenz eine geringe, so wird frühzeitig der Conflict zwischen der Kohlensäure und den Subaciden sich geltend machen und die Spannung steigen, so dass in diesem Falle einer relativ geringen Kohlensäuremenge eine hohe Spannung entsprechen wird. Hat man aber mit Blut von gleicher Alkalescenz zu thun, so lässt sich ein bestimmtess Verhältnis zwischen Kohlensäuremenge und Kohlensäurespannung feststellen. Die Spannung steigt allerdings nicht proportional der Menge; als Function der Menge ausgedrückt bildet die Spannung eine Curve mit nach oben gerichteter Concavität, d. h. Anfangs nimmt die Spannung langsam zu, um später im Verhältnis zur Menge rascher zu steigen. Im Serum findet man für grössere absolute Kohlensäuremengen viel niedrigere Spannungen als im Blute. Es ist ja selbstverständlich, dass im lebenden Blute im Plasma keine andere Spannung als in den Blutkörperchen herrschen kann. Diese Erscheinung tritt erst nach der Trennung vom Serum auf, und wird wohl ohne Zweifel auf die dissociirende Kraft des Hämoglobins in den Blutkörperchen zurückgeführt werden müssen. Das Hämoglobin gehört eben zu diesen oben erwähnten Subaciden, welche, mit der Kohlensäure um die Blutalkalien im stetigen Streit, die Kohlensäure in Freiheit zu setzen suchen.

Stickstoff. In den weiter oben mitgetheilten Analysen von SCHÖFFER findet derselbe eine Differenz von 1% zwischen dem Stickstoffgehalt des arteriellen und des Venenblutes. Diese Differenz lässt sich theoretisch nicht erklären und muss auf einem Versuchsfehler beruhen. Nach den Bestimmungen von L. MEYER, der mit Schweinsblut experimentirte, beträgt der Absorptionscoëfficient des Stickstoffs bei 0° 0·02, eine Zahl, welche mit der von BUNSEN für das Wasser gefundenen übereinstimmt. Die neuesten und zuverlässigsten Bestimmungen ergeben für den Stickstoffgehalt des Blutes 1·6—1·8%, eine Zahl, welche ungefähr derjenigen entspricht, welche vermöge des Absorptionscoëfficienten im Blute physikalisch absorbirt werden kann. Ebenfalls sprechen die Resultate der Versuche von P. BERT mit comprimirter Luft dafür, dass der Stickstoff im Blute einfach im absorbirten Zustand und nicht chemisch gebunden enthalten ist. Bei einem Druck von 1 Atmosphäre findet er 1·8—2·5% N, bei 3 Atmosphären 4·4—4·7% N und bei 10 Atmosphären 9·8—11·4% N. Die unwesentlichen Abweichungen von den theoretisch berechneten Werthen lassen sich ohne Anstand auf Versuchsfehler zurückführen. Wenn man berücksichtigt, dass die Stickstoffbestimmung immer zuletzt vorgenommen wird, so wird bei den immerhin ziemlich complicirten Manipulationen ein Versuchsfehler von 0·4—0·6% mit Leichtigkeit herauskommen.

A. JAQUET.

Bor, Atomgewicht 11 = B. Das Bor wird zu den Metalloiden gerechnet, steht aber unter denselben isolirt da und bildet einen Uebergang zu den Metallen. Es zeigt in seinen Eigenschaften Aehnlichkeit mit Kohlenstoff, in vielen Verbindungen hingegen grosse Aehnlichkeit mit den entsprechenden Verbindungen des Siliciums; der Constitution seiner Verbindungen nach gehört es zu der Stickstoffgruppe, anderseits schliesst es sich, nach seiner Stellung im periodischen Systeme und dem Verhalten einiger seiner Verbindungen, dem Aluminium an. Es tritt ausschliesslich dreiwerthig auf.

Vorkommen. Nur gebunden als Borsäure, H_3BO_3, und in Form borsaurer Salze, wie Tinkal oder Borax, $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$, Boracit (Magnesiumsalz), Borocalcit (Calciumsalz).

Darstellung und Eigenschaften. 1. Amorphes Bor entsteht durch Glühen von Bortrioxyd mit Natriummetall bei Luftabschluss, wobei sich Natriumborat und freies Bor bildet: $6Na + 7B_2O_3 = 3Na_2B_4O_7 + 2B$.

Beim Behandeln mit Wasser löst sich das Natriumborat auf, und das Bor hinterbleibt als grünlich-braunes, amorphes Pulver. Es verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit starkem Glanze zu Bortrioxyd; durch Salpeter- oder Schwefelsäure wird es zu Borsäure oxydirt.

2. Krystallisirtes Bor entsteht durch Glühen von Bortrioxyd (oder amorphem Bor) mit Aluminium: $B_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2B$.

Das ausgeschiedene Bor löst sich in überschüssigem Aluminium und krystallisirt daraus beim Erkalten; löst man dann das Aluminium in Salzsäure, so hinterbleibt das Bor in glänzenden, schwach durchsichtigen, quadratischen Krystallen von 2·63 spec. Gewicht, welche ihrem Glanze, Lichtbrechungsvermögen und der Härte nach dem Diamant gleichen (daher Bordiamanten), sich nicht beim Glühen oxydiren und von Säuren nicht angegriffen werden.

Mit Kaliumhydroxyd geschmolzen gehen beide Modificationen in Kaliummetaborat, KBO_2, über.

Verbindungen des Bors.

Borwasserstoff, BH_3, ist noch nicht rein erhalten worden. Er entsteht beim Zersetzen einer Schmelze von Bor und Magnesium mit Chlorwasserstoffsäure und bildet ein übelriechendes, entzündet mit grüner Flamme brennendes Gas.

Bortrichlorid, BCl_3, sowie Bortrifluorid, BF_3, erhält man durch Ueberleiten von Chlor resp. Fluor über eine glühende Mischung von Bortrioxyd und Kohle.

Ersteres ist eine farblose, bei 18° siedende Flüssigkeit, letzteres ein an der Luft stark rauchendes Gas.

Bortribromid, BBr_3, ist eine farblose, stark rauchende Flüssigkeit vom Siedep. 90·5, spec. Gew. 2·7.

Borstickstoff, BN. Bor ist eines der wenigen Elemente, die sich direct mit Stickstoff vereinigen. Erhitzt man amorphes Bor in einem Strome von Stickstoff, so erhält man BN als weisses, amorphes, unlösliches und unschmelzbares Pulver. Leitet man über dasselbe bei 200° Wasserdampf, so bildet sich Borsäure und Ammoniak:

$$BN + 3H_2O = H_3BO_3 + NH_3.$$

Bortrioxyd, Borsäureanhydrid, B_2O_3, erhält man durch Glühen der Borsäuren als farblose, schmelzbare, glasartige Masse, die selbst in hoher Gluthitze nur wenig flüchtig ist und sich im Wasser wieder zu Borsäure löst.

Normale Borsäure H_3BO_3 (Acidum boricum seu boracicum, Sal sedativum Hombergi.) Vorkommen. Frei als das Mineral Sassolin; in Lösung in geringer Menge in manchen Mineralwässern (Wiesbaden, Aachen), ferner in den Wasserdämpfen, welche in einigen vulkanischen Gegenden, wie in den Maremmen von Toscana, in Kalifornien und auf der liparischen Insel Volcano, aus der Erde strömen.

Darstellung: Diese Dämpfe kühlen sich an der Luft ab und bilden Wassertümpel. In Toskana leitet man die Dämpfe (dort fumaroli oder suffioni genannt) in gemauerte, mit Wasser gefüllte Bassins, in denen sie condensirt werden. Diese Lösungen werden in flachen Pfannen, welche durch die heissen Dampfströme erhitzt werden, so lange eingedampft, bis die Borsäure auskrystallisirt, welche durch Umkrystallisiren gereinigt wird.

Chemisch reine Borsäure erhält man durch Versetzen einer heissen gesättigten Borax-(Natriumtetraborat-)lösung mit Chlorwasserstoffsäure; aus der erkalteten Lösung scheidet sich die Borsäure in Krystallen aus und wird durch Umkrystallisiren gereinigt.

Eigenschaften: Farblose, glänzende Schuppen, welche sich fettig anfühlen, in 3 Theilen kochendem und 25 Theilen kaltem Wasser, in 6 Theilen Alkohol sowie in Glycerin löslich sind. Die alkoholische Lösung brennt, ent-

zündet mit grüner Flamme (charakteristisch). Beim Kochen der wässerigen Lösung verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen Borsäure. Die Lösung färbt blaues Lackmuspapier schwachroth, Curcumapapier nach dem Austrocknen rothbraun. (Alkalien bräunen ebenfalls Curcumapapier, aber sofort, und Säuren führen diese Bräunung wieder in gelb über, während Borsäure erst nach dem Eintrocknen Bräunung erzeugt, welche durch Salzsäure nicht verändert und beim Befeuchten mit Alkalien blauschwarz wird.) Die Borsäure ist eine sehr schwache Säure, aber infolge der Schwerflüchtigkeit ihres Anhydrids verdrängt sie beim Schmelzen die meisten Säuren aus deren Salzen. Auf 100° erhitzt, verliert sie 1 Mol. Wasser und geht in

Metaborsäure, HBO_2 über: $H_3BO_3 = HBO_2 + H_2O$. Beim Erhitzen auf 140° entsteht

Pyro- oder Tetraborsäure, $H_2B_4O_7$. ($4H_3BO_3 = H_2B_4O_7 + 5H_2O$.)

Die borsauren Salze oder Borate. Von der normalen Borsäure sind nur organische Salze bekannt. Die Salze der Metaborsäure sind sehr unbeständig. Die gewöhnlichen borsauren Salze, wie Borax etc. leiten sich alle von der Tetraborsäure ab.

Borax, Natrium biboracicum, Natriumbiborat, $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$, ist ein Salz der Tetraborsäure und findet sich aufgelöst in einigen Salzen Californiens, Tibets und Indiens und kommt von dort als Tinkal oder Pouxa nach Europa. Künstlich erhält man ihn durch Sättigen von Borsäure mit Soda und Umkrystallisiren. Er bildet harte, weisse, an der Luft verwitternde Krystalle von alkalischer Reaction (zu unterscheiden von der Reaction des Borax mit Curcumapapier, siehe Borsäure), löslich in 17 Theilen kaltem Wasser, reichlich in Glycerin, unlöslich in Alkohol. Beim Erhitzen verliert der Borax das Krystallwasser und geht in eine glasartige Masse von geschmolzenem Borax über, welche zur Löthrohranalyse dient, da sie die Fähigkeit hat, viele Metalloxyde mit charakteristischer Farbe zu lösen (Boraxperle).

Boroglyceride werden durch Erhitzen von Borsäure mit Glycerin erhalten und bilden hellgelbe, durchsichtige, an der Luft feucht werdende, glasige Massen, löslich in 12 Theilen Wasser und in 5 Theilen Weingeist. Neuerdings kommen dieselben auch in farblosen, schuppigen Krystallen in den Handel.

Boraxweinstein, Tartarus boraxatus, Kalium tartaricum boraxatum, Cremor Tartari solubilis, $KNaC_4H_4O_6 + 2K(BO)C_4H_4O_6$, durch Abdampfen einer wässrigen Borax- und Weinsteinlösung erhalten, bildet ein weisses, amorphes, an der Luft feucht werdendes, sauer schmeckendes und reagirendes Pulver, welches sich in gleichen Theilen Wasser löst.

Erkennung der Borverbindungen. In der Praxis handelt es sich nur um die Erkennung der Verbindungen der Borsäure. Dieselben geben die bei der Borsäure erwähnten Reactionen, wenn man sie mit Salzsäure vor Anstellung der Curcumareaction, mit Schwefelsäure vor Anstellung der Flammenreaction versetzt.

C. ARNOLD.

Brom. Atomgewicht 79·8 = Br. Das Brom bildet mit den Elementen Fluor, Chlor, Jod zusammen die Gruppe der Salzbildner oder Halogene, welche in ihren wichtigsten Verbindungen als einwerthige Elemente auftreten.

Vorkommen. Nur gebunden, namentlich als Calcium- und Magnesiumsalz neben diesen Salzen des Chlors im Meerwasser und den darin lebenden Pflanzen und Thieren, ferner in vielen Soolquellen (Kreuznach, Hall) und Salzablagerungen, namentlich in den sogenannten Abraumsalzen, welche das Stassfurter Steinsalzlager überdecken.

Darstellung. Beim Abdampfen des Meerwassers scheiden sich die schwerer löslichen Chloride zuerst ab, während die leicht löslichen Bromsalze in Lösung bleiben, aus welcher man das Brom durch Destillation mit Mangansuperoxyd (Braunstein) und Schwefelsäure gewinnt: $2\ KBr + MnO_2 + 2\ H_2SO_4$

$= K_2SO_4 + MnSO_4 + 2 H_2O + 2 Br$. Ebenso erhält man es aus den Stassfurter Abraumsalzen.

Eigenschaften. Dunkelbraunrothe Flüssigkeit (neben dem Quecksilber das einzige bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Element) von dem spec. Gewicht 3·18 bei 0°, bei 63° siedend, schon bei gewöhnlicher Temperatur stark flüchtig. Bei — 7·3° erstarrt es zu einer krystallinischen rothbraunen Masse. Es besitzt einen unangenehmen Geruch (βρῶμος, Gestank), zerstört die Haut, und seine Dämpfe greifen die Schleimhäute heftig an. Es löst sich in 30 Theilen Wasser zu einer rothen Flüssigkeit (Bromwasser); leicht löst es sich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform mit braunrother Farbe. Mit Wasser bildet es bei 0° ein krystallisirtes Hydrat $Br_2 + 10H_2O$. Es hat in chemischer Beziehung die grösste Aehnlichkeit mit Chlor, aber geringere Verwandtschaft zu den Metallen, als dieses, weshalb die Bromide durch Chlor zersetzt werden: $2 KBr + 2 Cl = 2 KCl + 2 Br$.

Wasser zersetzt es nur sehr langsam; mit Wasserstoff vereinigt es sich erst beim Erwärmen, nicht im Sonnenlichte. Mit Brom getränkte Kieselguhrstangen kommen als sogenanntes festes Brom, Bromum solidificatum, in den Handel. Brom wird als Desinfectionsmittel verwendet, ähnlich wie Chlor.

Erkennung. Brom färbt Stärkekleister orange, ist in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform braunroth löslich.

Verbindungen des Broms mit Wasserstoff.

Bromwasserstoff, HBr. Darstellung. 1. Wasserstoff und Brom vereinigen sich nicht im Sonnenlichte, sondern erst, wenn ihre Dämpfe durch eine rothglühende Röhre, welche fein vertheiltes Platin enthält, geleitet werden. 2. Durch Destillation von Bromkalium mit Schwefelsäure erhält man, analog dem Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, aber zugleich wird ein Theil desselben zersetzt, so dass auch freies Brom und schweflige Säure entsteht: $2HBr + H_2SO_4 = 2H_2O + 2Br + SO_2$. Dies wird bei Anwendung von Phosphorsäure statt Schwefelsäure vermieden. 3. Rein durch Erwärmen von Phosphorbromid mit Wasser, wobei HBr als Gas entweicht:

$$\underset{\text{Phosphorbromid.}}{PBr_3} + 3H_2O = \underset{\text{Bromwasserstoff.}}{3HBr} + \underset{\text{Phosphorige Säure.}}{H_3PO_3}.$$

Eigenschaften. Farbloses Gas von stechendem Geruche, an der Luft rauchend, durch starken Druck zu einer Flüssigkeit condensirbar, in Wasser sehr leicht löslich. Die wässerige Lösung bildet die sogenannte **Bromwasserstoffsäure**, *Acidum hydrobromicum* der Ph. germ. III. Nachtrag. Dieselbe wird nach einer der obigen Methoden erhalten. Man stellt die Säure auch dar durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in unter Wasser befindliches Brom, wobei sich Schwefel abscheidet und Bromwasserstoff und etwas Schwefelsäure entstehen:

$$10 Br + 4 H_2O + 2 H_2S = 10 HBr + S + H_2SO_4.$$

Die vom Schwefel abfiltrirte Säure wird durch Erwärmen vom überschüssigen Schwefelwasserstoff und darnach durch vorsichtige Destillation von der Schwefelsäure getrennt. Eine andere Methode beruht auf der Zersetzbarkeit des krystallisirten Natriumthiosulfats durch Brom:

$$Na_2S_2O_3,\ 5 H_2O + 2 Br = 2 HBr + Na_2SO_4 + 4 H_2O.$$

Die Zersetzung lässt man in einem Gasentwicklungsapparat vor sich gehen, aus welchem das Bromwasserstoffgas in Wasser geleitet wird. Die officinelle Bromwasserstoffsäure enthält in 100 Th. 25 Theile Bromwasserstoff. Sie bildet eine klare, farblose, in der Wärme flüchtige Flüssigkeit vom spec. Gew. 1.208, welche Lackmuspapier röthet.

Erkennung und Prüfung. Mit Silbernitrat gibt die Bromwasserstoffsäure, und ihre Salze, die Bromide, einen gelblich-weissen Niederschlag von Silberbromid, unlöslich in Salpetersäure, löslich in Ammoniak. Versetzt man die Lösung eines Bromids mit Chlor-

wasser, so wird Brom frei, das sich in zugesetztem Schwefelkohlenstoff mit braunrother Farbe löst. Mit 5 Raumtheilen Wasser verdünnt soll die Bromwasserstoffsäure weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Baryumnitratlösung verändert werden (Metalle, besonders Arsen und Schwefelsäure). Mit der gleichen Raummenge Chloroform geschüttelt, soll dieses wieder gelb (Brom), noch nach Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung violett (Jodwasserstoffsäure) gefärbt werden. Wird 1 *cm*^{3} Bromwasserstoffsäure mit 1 *cm*^{3} Salpetersäure zum Kochen erhitzt und die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Ammoniak übersättigt, so darf die Mischung durch Magnesiumsulfatlösung nicht verändert werden (phosphorige Säure, Phosphorsäure). 10 *cm*^{3} mit Wasser verdünnter Bromwasserstoffsäure (1 = 10) dürfen durch Zusatz von 0·5 *cm*^{3} Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort bläulich gefärbt werden (Eisen). 5 *cm* Bromwasserstoffsäure sollen 18·7 *cm* Normal-Kalilauge sättigen. — Die Bromwasserstoffsäure ist vor Licht geschützt vorsichtig aufzubewahren.

Verbindungen des Broms mit Sauerstoff.

Man kennt bis jetzt noch kein Oxyd des Broms, sondern nur folgende Oxysäuren, und zwar nur in wässeriger Lösung:

Unterbromige Säure, $HBrO$.
Bromsäure, $HBrO_3$.
Ueberbromsäure, $HBrO_4$.

Bromsäuren. Die unterbromige Säure kann in wässeriger Lösung durch Digeriren von Quecksilberoxyd mit Bromwasser erhalten werden. Sie wirkt bleichend und oxydirend. Ihre Salze werden Bromite oder Hypobromite genannt. Man erhält sie neben Bromiden beim Auflösen von Brom in verdünnten wässerigen Alkalien in der Kälte. Sie sind, ebenso wie die Säure, sehr unbeständig. — Bromsäure in wässeriger Lösung wird erhalten, indem man Baryumbromat mit der berechneten Menge Schwefelsäure zersetzt und nach Beseitigung des abgeschiedenen Baryumsulfats das farb- und geruchlose Filtrat unter der Luftpumpe eindunstet. Sie kann ferner durch Einwirkung von Brom auf Silberbromat unter Abscheidung von Bromsilber erhalten werden. Man kann die Säure bis zu einem Gehalte von 50·6% concentriren. Sie bildet dann eine farblose, sirupdicke Flüssigkeit, welche der Zusammensetzung $HBrO_3 + 7 H_2O$ entspricht, ähnlich der Chlorsäure, mit welcher dieselbe überhaupt sehr ähnlich ist. Durch Einleiten von Chlor in Bromwasser erhält man ebenfalls freie Bromwasserstoffsäure. Ihre Salze, die Bromate, erhält man durch Auflösen von Brom in concentrirten Alkalien. Ihre Lösungen werden durch Jod zersetzt. — Ueberbromsäure $HBrO_4$ soll bei Einwirkung von Brom auf überchlorsaure Salze entstehen, ist jedoch mit Sicherheit noch nicht nachgewiesen worden.

Bromchlorid, Chlorbrom, *Bromum chloratum*, $BrCl_5$. Wird erhalten, wenn man in ein Gemisch von 1 Th. Brom und 3 Th. Wasser unter Abkühlen Chlorgas einleitet. Man erhält so eine gelbrothe wässerige Lösung des Chlorides, die als *Liquor Bromi perchlorati* in der Pharmacie und Photographie Verwendung findet. C. ARNOLD.

Calcium.

Calcium. Atomgewicht 40 = Ca. Zweiwerthiges Leichtmetall, welches mit Baryum und Strontium die Gruppe der Erdalkalimetalle bildet. Es findet sich nie frei, dagegen in seinen Verbindungen überall und oft in sehr grosser Menge. In mächtigen Schichten findet es sich als Carbonat und als Sulfat (siehe diese), Calciumsilicate sind ein Bestandtheil fast aller kieselsäurehaltigen Mineralien; Calciumphosphat findet sich in den Mineralien Apatit und Phosphorit. Im Fluss- und Quellwasser bilden Calciumcarbonat und Calciumsulfat den Hauptbestandtheil der darin enthaltenen Mineralstoffe; Calciumsalze sind stets im Organismus der Pflanzen und Thiere enthalten. Man erhält das Calcium durch Elektrolyse des geschmolzenen Calciumchlorids als ein hellgelbes Metall, härter als Blei und vom spec. Gew. 1·58.

Verbindungen des Calciums.

Calciumoxyd, Aetzkalk, Kalk (gebrannter Kalk, ungelöschter Kalk, Calcaria usta, Calcium oxydatum) CaO, erhält man durch Glühen reinen Calciumcarbonats (z. B. des weissen Marmors); im grossen durch Glühen

eines unreinen Carbonats, des Kalksteins, in den sogenannten Kalköfen. Es ist eine dichte, weissliche Masse von alkalischer Reaction, an der Luft Feuchtigkeit und Kohlensäure anziehend und zerfallend zu $CaCO_3 + Ca(OH)_2$; infolge seiner Unschmelzbarkeit wird das Calciumoxyd zur Anfertigung von Kalktiegeln für das Knallgasgebläse, sowie zum DRUMMOND'schen Kalklicht verwendet. Mit Wasser vereinigt es sich unter starker Erhitzung (sog. Löschen des Kalkes) und zerfällt hierbei zu einem weissen Pulver von

Calciumhydroxyd, $Ca(OH)_2$, oder gelöschtem Kalk. Dasselbe löst sich in 700 Theilen kaltem Wasser und nur in 1300 Theilen heissem Wasser, weshalb sich eine kalte, gesättigte Lösung beim Erhitzen trübt. Die wässerige Lösung (Kalkwasser, Aqua Calcis, Aqua Calcariae) schmeckt und reagirt alkalisch und trübt sich an der Luft infolge der Ausscheidung von Calciumcarbonat, sowie beim Erwärmen (siehe oben).

Mörtel. Das Calciumhydroxyd nimmt aus der Luft mit grosser Begierde Kohlendioxyd auf, und hierauf beruht das Festwerden des Luft-Mörtels, einer breiigen Masse, durch Vermischen von Sand, gelöschtem Kalk und Wasser erhalten. Die Gleichung $Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$ erklärt das starke Auftreten von Feuchtigkeit in bewohnten Neubauten.

Cement. Enthält ein Kalkstein viel Aluminiumsilicate (Thon) beigemengt, so bildet sich beim Brennen desselben Calciumsilicat, und er besitzt dann nicht mehr die Eigenschaft, sich mit Wasser zu löschen, d. h. Calciumhydrat zu bilden. Hingegen erhärtet ein solches Product mit Wasser angerührt und bleibt selbst unter Wasser unverändert hart, weshalb man es unter der Bezeichnung Hydraulischer Kalk oder Cement besonders zu Wasserbauten benutzt. Die breiige Mischung von Sand, Cement, Wasser führt den Namen Wassermörtel. Das Erhärten findet wahrscheinlich in Folge der Bildung wasserhaltiger Aluminium-Calciumsilicate statt.

Calciumsulfide. Calciumsulfid, CaS, wird in enormen Mengen als Rückstand bei der Sodafabrication erhalten. Im reinen Zustande ist es farblos und in Wasser sehr schwer löslich. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es zu schwerlöslichem Calciumhydroxyd und leichtlöslichem Calciumhydrosulfid: $2CaS + 2H_2O = Ca(OH)_2 + Ca(SH)_2$. Das Calciumsulfid, und ebenso das Strontium- und Baryumsulfid, leuchten nach der Bestrahlung mit Sonnenlicht im Dunkeln weiter, verlieren aber diese Eigenschaft in feuchter Luft.

Kalkschwefelleber, Calcium sulfuratum, durch Glühen von 5 Theilen Calciumoxyd mit 4 Theilen Schwefel erhalten, besteht aus CaS neben CaO und $CaSO_4$. Bildet ein gelbes oder röthliches Pulver, welches mit Essigsäure reichlich Schwefelwasserstoff entwickeln muss.

Calciumhydrosulfid, Calciumsulfhydrat, $Ca(SH)_2$, bildet sich in den Gasfabriken beim Reinigen des Leuchtgases (Gaskalk). Es wird durch Einwirkung von H_2S auf $Ca(OH)_2$ als eine graue Masse erhalten; ferner aus Calciumsulfid (siehe oben). Sein wässeriger Brei zerstört die Haare (BÖTTGERS Depilatorium).

Calciumpolysulfide, Ca_2S_3, Ca_2S_5 etc., werden durch Erhitzen von Calciumhydroxyd und Schwefel für sich oder mit Wasser erhalten. Sie verhalten sich wie die entsprechenden Kaliumpolysulfide und dienen besonders zur Darstellung des weissen, präcipitirten Schwefels.

Calciumhyposulfit (Calcium hyposulfurosum), $CaS_2O_3 + 6\,H_2O$, durch Kochen von Schwefel mit Kalkmilch, Einleiten von Schwefligsäuregas in das Filtrat und Abdampfen zur Krystallisation in grossen, farblosen, wasserlöslichen Prismen erhalten, findet technische sowie auch geringe arzneiliche Verwendung (gegen Hautkrankheiten).

Calciumsulfit, Calcium sulfurosum, $CaSO_3$, durch Ueberleiten von Schwefeldioxyd über wasserhaltiges Kalkhydrat gewonnen, bildet ein körniges gelbliches Pulver, das zu Bleich- und Desinfectionszwecken, auch zur Conservirung von Wein und Bier verwendet wird.

Calciumchlorid, Chlorcalcium (Calcium chloratum), $CaCl_2$, findet sich in Stassfurt im Tachydrit, $CaCl_2 + MgCl_2 + 12H_2O$, und wird in grosser Menge bei der Ammoniakfabrication sowie beim Soda-Ammoniakverfahren erhalten. Man stellt es auch durch Auflösen von Calciumcarbonat (Marmor, Kreide) in Salzsäure dar; aus der erhaltenen Lösung gewinnt man beim Verdampfen grosse, durchsichtige Krystalle von der Formel $CaCl_2 + 6H_2O$, welche bei 29° in ihrem Krystallwasser schmelzen und bei 200° in eine weisse,

poröse Masse übergehen. Das wasserfreie Calciumchlorid, Calcium chloratum siccum, zieht mit grosser Begierde Wasser an, zerfliesst also an der Luft und wird daher als Trockenmittel für Gase etc. benutzt; es absorbirt Ammoniak und bildet damit ein weisses, voluminöses Pulver, $CaCl_2 + 8NH_3$.

Die bei der Sodadarstellung gewonnenen enormen Mengen von Calciumchlorid, sowie die in Stassfurt vorkommenden Mengen von Magnesiumchlorid veranlassen viele Versuche zur billigen Gewinnung von Chlor, resp. Salzsäure aus diesen Verbindungen, doch ist dieses Problem noch nicht befriedigend gelöst.

Calciumfluorid, Fluorcalcium, CaF_2, kommt in farblosen, gelben, grünen, violetten Krystallen oder derben Massen als Flussspat vor. In geringer Menge kommt es in den Pflanzenaschen, Knochen und dem Zahnschmelze vor. Es ist in Wasser unlöslich und phosphorescirt beim Erhitzen oder wenn es dem Sonnenlichte ausgesetzt war. In Folge seiner leichten Schmelzbarkeit wird es als Flussmittel bei Hüttenprocessen angewendet.

Calciumbromid, Bromcalcium, $CaBr_2$, und **Calciumjodid**, Jodcalcium, CaJ_2, entstehen durch directe Vereinigung von Calcium mit den Halogenen oder durch Lösen von Calciumhydroxyd in Brom-, resp. Jodwasserstoff als zerfliessliche Krystallmassen. Finden in der Photographie Verwendung

Calciumhypochlorit, Unterchlorigsaures Calcium, $Ca(ClO)_2$, ist im reinen Zustande nicht bekannt (siehe Chlorkalk bei Chlor).

Calciumsulfat, Schwefelsaurer Kalk, $CaSO_4$.

Vorkommen. 1. Wasserfrei in rhombischen Krystallen als Anhydrit. 2. Mit 2 Molekülen Wasser als Gyps, und zwar als Gypsstein in dichten Massen, meist unrein, als Alabaster in weissen, körnig krystallinischen, durchscheinenden Massen, krystallisirt in monoklinen Prismen als Gypsspat, Marienglas, Selenit.

Darstellung. Künstlich erhält man Calciumsulfat als einen weissen krystallinischen Niederschlag, ebenfalls $CaSO_4 + 2H_2O$, wenn man die concentrirte Lösung eines Calciumsalzes mit Schwefelsäure versetzt.

Eigenschaften. Der Gyps verliert beim Erhitzen auf 120° sein Krystallwasser vollständig; man erhält so den gebrannten Gyps (Calcium sulfuricum ustum); mit Wasser zu einem Brei angerührt, verbindet er sich mit diesem wieder unter Erwärmen und erhärtet nach wenigen Minuten. Hierauf beruht die Anwendung des gebrannten Gypses zur Herstellung von Figuren, Abdrücken, Gypsverbänden etc. Wird Gyps bei über 160° entwässert, so verbindet er sich nicht mehr mit Wasser und heisst todtgebrannt. Ebenso verbindet sich Anhydrit nicht mit Wasser. Gyps ist in Wasser etwas löslich und findet sich in den meisten Quellwässern; man nennt gypshaltiges Wasser permanent hart, da sich der Gyps beim Kochen des Wassers nicht abscheidet, im Gegensatz zum temporär harten Wasser, welches Calciumcarbonat gelöst enthält, das sich beim Kochen abscheidet. Gypswasser dient in der chem. Analyse als Reagens auf Strontium- und Baryumverbindungen.

Calciumphosphate. 1. Tertiäres oder neutrales (normales) Calciumphosphat, $Ca_3(PO_4)_2$, kommt als Apatit und Phosphorit in Verbindung mit Chlor- und Fluorcalcium vor. Es macht $^2/_3$ des Knochengerüstes der Thiere aus, bildet den Hauptbestandtheil der Koprolithen und einiger Guanosorten und findet sich, wenn auch oft nur in geringer Menge, in der Asche aller thierischen und pflanzlichen Organe. Ein unreines Calciumphosphat ist die bei der Entphosphorung des Eisens gewonnene, sogen. Thomasschlacke, welche, fein gepulvert, ein werthvolles Düngemittel bildet. Reines Calciumphosphat entsteht beim Vermischen einer mit Ammoniak versetzten Lösung von secundärem Natriumphosphat mit Calciumchloridlösung als gallertartiger Niederschlag, welcher, getrocknet eine weisse, erdige, amorphe Masse bildet. In reinem Wasser ist es unlöslich, dagegen löst es sich zum Theil in Wasser, welches Kohlendioxyd oder gewisse Salze enthält.

2. Secundäres Calciumphosphat, $CaHPO_4 + 2H_2O$ (Calcium phosphoricum officinale), findet sich häufig in Harnsteinen und in

Harnsedimenten in mikroskopischen Krystallen. Man erhält es durch Vermischen einer secundären Natriumphosphatlösung mit Calciumchloridlösung als ein weisses, krystallinisches, in Wasser unlösliches Pulver. Beim Glühen geht es in Calciumpyrophosphat $Ca_2P_2O_7$, über.

3. Primäres Calciumphosphat, $CaH_4(PO_4)_2$, wird beim Behandeln von tertiärem oder secundärem Calciumphosphat mit Schwefelsäure erhalten und scheidet sich beim Abdampfen der Lösung in farblosen, zerfliesslichen, sauer reagirenden Schuppen ab. Es ist in Wasser leicht löslich und wirkt deshalb als Düngemittel weit rascher, als das tertiäre Salz. Mit Gyps gemischt bildet es das sogenannte Superphosphat des Handels, ein werthvolles Düngemittel.

Calcium hypophosphorosum, Calciumhypophosphit, $Ca(H_2PO_2)_2$, bildet farblose, luftbeständige, widrig schmeckende Krystalle, löslich in 7 Theilen Wasser, unlöslich in Weingeist.

Calcium stibiato-sulfuratum, Antimonhaltige Kalkschwefelleber, durch Erhitzen von Goldschwefel mit Aetzkalk entstehend, bildet ein gelblich graues Pulver, welches in heissem Wasser nur theilweise löslich ist und aus einem Gemenge von Calciumsulfantimonat, $Ca_3(SbS_4)_2$, metantimonsaurem Calcium, $Ca(SbO_3)_2$ und Calciumhydroxyd besteht.

Calciumcarbonat, Kohlensaurer Kalk, $CaCO_3$. Vorkommen. 1. Amorph oder undeutlich krystallinisch als Kalkstein, körnig krystallinisch als Marmor, amorph oder körnig krystallinisch verbunden mit Magnesiumcarbonat (ganze Gebirgsketten bildend) als Dolomit, ziemlich rein und amorph als Kreide, schiefrig als lithographischer Schiefer etc. — 2. Krystallisirt als Kalkspat in Rhomboëdern und als Aragonit in rhombischen Säulen. — 3. In allen Pflanzenaschen und in allen Classen des Thierreiches, besonders reichlich in den Knochen der Wirbelthiere; ferner im Harn der Pflanzenfresser und in vielen pathologischen Concrementen, wie Harnsteinen etc.

Die Korallen-, Auster-, Muschel-, Schnecken- und Eierschalen, die Perlen etc. bestehen grösstentheils aus Calciumcarbonat. Ganze Inselgruppen sind aus Korallen aufgebaut; die Kreide ist nichts anderes, wie eine Anhäufung der Schalen winziger Seethiere.

Darstellung. Durch Vermischen einer Calciumsalzlösung mit Alkalicarbonat erhält man einen weissen krystallinischen Niederschlag von Calciumcarbonat (Calcium carbonicum praecipitatum der Apotheken).

Eigenschaften. Beim Glühen zerfällt es in Kohlendioxyd und Calciumoxyd, $CaCO_3 = CaO + CO_2$. In reinem Wasser ist es unlöslich, kohlensäurehaltendes löst es aber auf, weshalb alles aus kalkhaltigem Boden kommende Wasser Calciumcarbonat als primäres Salz (Calciumbicarbonat) enthält,

$$CaCO_3 + H_2CO_3 = CaH_2(CO_3)_2;$$

der Luft ausgesetzt entweicht die Kohlensäure, und Calciumcarbonat fällt wieder aus; auf diese Weise bildet sich der Sprudelstein, Tropfstein, Kalktuff etc.; dasselbe findet beim Kochen statt, wobei sich die Carbonate als feste krystallinische Kruste an den Wänden der Gefässe abscheiden und den sogenannten Kesselstein bilden. (Temporär hartes Wasser.)

Calciumsilicat, Kieselsaurer Kalk, $CaSiO_3$, ist ein Bestandtheil vieler Silicate und findet sich rein als Wollastonit. Es wird durch Schmelzen von Siliciumdioxyd (Sand) mit Calciumcarbonat als eine weisse krystallinische Masse erhalten.

Glas. Calciumsilicat ist undurchsichtig und in Wasser unlöslich, Kalium- oder Natriumsilicat durchsichtig und in Wasser löslich; sowohl die Calcium- als die Alkalisilicate werden durch Säuren zersetzt. Schmilzt man aber Calciumsilicat im richtigen Verhältnisse mit Kalium- oder Natriumsilicat zusammen, so erhält man eine durchsichtige (amorphe) Verbindung, die weder von Wasser, noch von Säuren angegriffen und im gewöhnlichen Leben Glas genannt wird. Zur Darstellung des englischen Glases wird statt des Calciumsilicates Bleisilicat verwendet. Man unterscheidet:

1. Gewöhnliches weisses Glas, ist Natriumcalciumsilicat, dient zur Herstellung von Trinkgläsern, Fensterglas, chemischen Apparaten. Härter, aber leichter schmelzbar als Kaliglas.

2. Gemeines grünes Glas, Bouteillenglas, ist aus unreinem Material dargestellt und Natriumcalciumsilicat, das durch Ferro- oder Ferrisilicat grün oder gelb gefärbt ist.

3. Böhmisches Glas, Crownglas, ist Kaliumcalciumsilicat, schwerer schmelzbar als Natriumglas und wird besonders zu chemischen Geräten, welche Glühhitze vertragen müssen, verarbeitet.

4. Englisches Krystallglas, Flintglas oder Strass, ist Kaliumbleisilicat, schmilzt leicht, ist stark lichtbrechend, besitzt hohen Glanz und wird zu optischen Instrumenten und Luxusgegenständen (künstlichen Edelsteinen etc.) verarbeitet.

5. Hartglas oder elastisches Glas wird erhalten, indem man glühendes Glas in heisses Oel taucht und darin langsam erkalten lässt. Auf den Boden geworfen, klingt es wie Metall und zerbricht selten; bekommt es aber nur einen kleinen Sprung, so zerfällt es in seiner ganzen Masse in feine Splitter.

6. Jenenser Glas, ausgezeichnet durch sein Brechungs- und Zerstreuungsvermögen und daher jetzt fast ausschliesslich zur Herstellung von Linsen verwendet, wird unter Zuhilfenahme von borsauren, phosphorsauren oder Fluorverbindungen in Jena hergestellt.

Gefärbte Gläser erhält man durch Auflösen kleiner Mengen von Metalloxyden in geschmolzenem Glase. Man färbt Glas mit Kobaltoxyd blau, mit Eisenoxyd gelb, mit Kupferoxydul oder Goldoxyd rubinroth, mit Chromoxyd smaragdgrün, mit Uranoxyd fluorescirend grüngelb, mit Manganoxyden violett. Schwarzes Glas ist nur ein sehr intensiv gefärbtes violettes, braunes oder blaues Glas. Durch Eisenoxydul (siehe 2) grün gefärbtes Glas wird durch Zusatz von Manganoxyden (Braunstein) entfärbt, da die durch Braunstein entstehende violette Färbung die Complementärfarbe von Grün ist. Milchglas wird durch Zusatz von Knochenasche oder Kryolith erhalten.

Verbindungen des Calciums mit organischen Säuren finden mehrere arzneiliche Verwendung, so das Calciumbenzoat, $Ca(C_7H_5O_2)_2 + 3H_2O$, durch Neutralisation von Benzoësäure mit Calciumcarbonat erhalten in Form wasserlöslicher Prismen; das unter dem Namen Asaprol als Antisepticum und Conservirungsmittel benutzte Calcium-β-Naphtol-α-Monosulfonat, $\left(C_{10}H_6<^{\alpha SO_3}_{\beta OH}\right)_2Ca$, eine krystallinische in Wasser leicht lösliche Substanz; das Calciumlactat, $Ca(C_3H_5O_3)_2 + 5H_2O$, durch Sättigen von Milchsäure mit Calciumcarbonat in Form einer weissen, körnigen, wasserlöslichen Masse erhalten; Calciumsalicylat (secundäres), $CaC_7H_4O_3 + H_2O$, durch Neutralisation von Salicylsäure mit Calciumcarbonat in Form eines weissen, krystallinischen, in kaltem Wasser schwer löslichen Pulvers erhalten; Calciumsantonat, $Ca(C_{15}H_{18}O_4)_2 . H_2O$, durch Eintragen von Santonin in Kalkmilch bis zur Sättigung als weisses Pulver erhalten.

Erkennung der Calciumverbindungen.

a) Dieselben färben die nichtleuchtende Gasflamme gelbroth; das Spektrum dieser Flamme enthält verschiedene Linien, unter denen eine intensiv grüne und blaue Linie besonders hervortritt.

b) Ammoniumoxalat bewirkt selbst in sehr verdünnter Lösung der Kalksalze eine weisse Fällung von Calciumoxalat, unlöslich in Essig- und Oxalsäure.

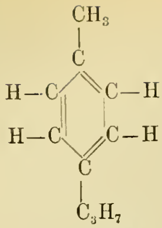
c) Schwefelsäure erzeugt nur in concentrirten, nicht in verdünnten Calciumsalzlösungen eine Fällung, da geringe Mengen von Calciumsulfat in Wasser löslich sind.

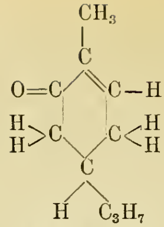
C. ARNOLD.

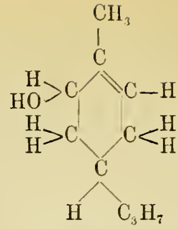
Campher. Die Campherarten sind feste Körper von einem ausgesprochenen Geruch und lassen sich unzersetzt verflüchtigen. Sie sind sauerstoffhaltig. Diejenigen, die sich von ihnen mit Säuren zu Estern verbinden, zeigen hierdurch einen alkoholartigen Charakter, das Verhalten anderer wiederum weist auf Ketongruppen in ihnen hin. Durch wasserentziehende Mittel werden sie in Wasser und einen Kohlenwasserstoff gespalten. Aus ihnen allen kann bei Anwendung des passenden Agens schliesslich stets Cymol gewonnen werden.

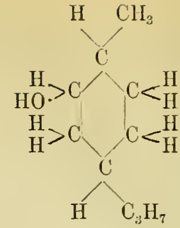
Sie stehen den Terpenen sehr nahe, und lassen sich wie diese als Derivate speciell des Paracymols auffassen.

Beim Japan- und Borneocampher ist es das vierfach hydrirte Paracymol, beim Menthol das sechsfach hydrirte, auf das sie zurückzuführen sind, und so kommen den drei wichtigsten Campherarten folgende Constitutionsformeln zu:


Cymol (Para-).


Japancampher.


Borneocampher.


Menthol.

Die meisten dieser Campherarten, allen voran der gewöhnliche Laurineencampher, haben zum Theil von Alters her vielfach arzneiliche Verwendung gefunden und haben daher hervorragendes medicinisches Interesse.

Der **Japancampher** $C_{10}H_{16}O$ findet sich im Holz und anderen Theilen von Laurus Camphora, und wird in Japan und namentlich auf der Insel Formosa gewonnen. Die Eingeborenen erhitzen in einem mit einem Deckel versehenen Gefäss Wasser, in das sie das Holz gegeben haben, zum Sieden. Mit dem Wasserdampf verflüchtigt sich der Campher, und setzt sich in dem im Deckel befestigten Reisig in einer Ausbeute von etwa 3% als graues Pulver ab. Dieses wird sodann in Europa durch Sublimation gereinigt. Die so erhaltene zähe krystallinische Masse lässt sich nur pulvern, wenn man sie mit Alkohol oder einem ähnlichen Lösungsmittel befeuchtet.

Der Japancampher schmilzt bei 175° und siedet bei 204°, doch ist er schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr flüchtig. Noch nicht erklärt ist seine Eigenthümlichkeit, dass kleine Stücke von ihm, wenn sie auf Wasser geworfen werden, lebhaft rotiren. Seine Lösungen sind rechtsdrehend. In seiner Heimat dient er viel als Räucherungsmittel, in der Medicin wird er innerlich und äusserlich angewendet; er ist stark antiseptisch. Bei uns dient er auch als Mittel zum Vertreiben der Motten.

Gibt man ihn Hunden innerlich, so scheiden siech Camphoglycuronsäure $C_{16}H_{24}O_8$ und Uramidocamphoglycuronsäure aus. Erstere liefert beim Kochen mit Salzsäure Campherol $C_{10}H_{16}O_2$, das durch Oxydation in Camphersäure übergeht.

Wir wollen hier nunmehr die wichtigsten auf chemischem Wege erhaltenen Campherderivate anreihen.

Chlorcampher erhält man beim Einleiten von Chlor in seine Lösung in absolutem Alkohol, und zwar entstehen gleichzeitig mehrere Modificationen, ebenso kennt man Dichlor- und Trichlorcampher sowie die entsprechenden Bromderivate, von welchen der durch Erwärmen von Campher mit Brom erhaltene Monobromcampher arzneiliche Verwendung gefunden hat.

Erhitzt man Chlorcampher mit Salpetersäure, so erhält man Chlornitrocampher, und entfernt man aus dieser Verbindung das Chlor durch eine geeignete Reduction, so kommt man zum Nitrocampher. Stärkere Reductionsmittel liefern den Amidocampher. Erhitzt man Chlorcampher mit Kalilauge, so erhält man Oxycampher. Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf ihn erhält man das Campheroxim.

Oxydationsproducte des Camphers sind reichlich bekannt. Leitet man Campherdampf über auf etwa 400° erhitzten Natronkalk, so bekommt man die Campholsäure $C_{10}H_{18}O_2$, die so zuerst dargestellt, heute aber nach bequemeren Methoden gewinnbar ist: $C_{10}H_{16}O + KOH = C_{10}H_{17}O_2K(C_9H_{17} . COOK)$.

Die Campholsäure wird durch Erhitzen mit Salpetersäure in Camphersäure und Camphoronsäure übergeführt. Schon 1785 versuchte man den Campher durch Kochen mit Salpetersäure zu oxydiren, die erhaltene Säure irgendwie genauer zu bestimmen gelang nicht. Erst hielt man sie für der Oxalsäure ähnlich, dann sollte sie Benzoësäure sein. Man gelangt aber auf diesem Wege

zu einer eigenthümlichen Säure der Camphersäure $C_{10}H_{16}O_4$, deren Entstehung in verschiedener Weise gedeutet worden ist. Man kann sie entweder als Methylpropyladipinsäure, oder, da sie keine Wasserstoff- oder Halogenatome addirt, was man von der genannten Säure eigentlich erwarten muss, als Methylpropyltetramethylendicarbonsäure auffassen, wonach die Constitutionsformeln wären

$$\begin{array}{l} CH{=}C{<}^{CH_3}_{COOH} \\ CH{<}^{C_3H_7}_{CH_2-COOH} \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CH_2-C{<}^{CH_3}_{COOH} \\ \;| \qquad\; | \\ CH_2-C{<}^{C_3H_7}_{COOH} \end{array}$$

Methylpropyladipinsäure — Methylpropyltetramethylendicarbonsäure.

Camphersäure krystallisirt in weissen Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter, leicht in Weingeist und Aether löslich sind. Sie ist zweibasisch, rechtsdrehend; ihre Salze, namentlich die der Alkalien, sind leicht löslich. Die Camphersäure und ihr Kaliumsalz haben arzneiliche Verwendung gefunden.

Durch Weiteroxydation geht die Camphersäure in die Camphoronsäure $C_9H_{14}O_6$ über, diese findet sich daher stets in den Mutterlaugen der Camphersäure. Ihrem ganzen Verhalten nach ist sie eine Isopropyltricarballylsäure, also dreibasisch.

Durch Einwirkung von Amylnitrit und Natriumaethylat erhält man den Isonitrosocampher, welcher hierbei merkwürdiger Weise durch Ersatz einer CH_2 Gruppe durch die Gruppe NOH sich bildet, und dem folgende Constitution zukommt $C_8H_{14}{<}^{CO}_{C=N-OH}$. Er kann leicht in die Verbindung $C_8H_{14}{<}\begin{array}{l}CO\\ |\\ CO\end{array}$ übergeführt werden, die, wie die Formel zeigt, ein Chinon ist, und wirklich ähnelt dieses Campherchinon in jeder Weise dem eigentlichen Chinon.

Destillirt man Campher mit Phosphorsäureanhydrid, so erhält man Cymol, womit der erste Anhalt für seine Einreihung ins System gegeben war. Der Japancampher ist auch künstlich aus Borneol oder Cymol erhalten worden.

In einigen Pflanzen ausser dem genannten Laurus Camphora finden sich Campher, die ihm ausserordentlich ähnlich sind. Dahin gehören:

Der Linkscampher aus Matricaria Parthenium L., welcher dem gewöhnlichen durchaus gleicht, nur so viel nach links dreht wie dieser nach rechts.

Der inactive Campher, der bei der Oxydation eines inactiven Terpens, des Camphens $C_{10}H_{16}$, erhalten worden ist.

Das Alantol, das aus der Alantwurzel dargestellt worden ist; es ist eine bei 200° siedende Flüssigkeit.

Ferner einige andere flüssige Campher wie das Absintol, ein Bestandtheil des Wermuthöles, Eucalyptol aus dem Eucalyptusöl, das Thujol, Bestandtheil des Oeles von Thuja occidentalis. Alle diese Campherarten zeichnen sich durch ihre antiseptische Wirkung aus und werden daher auch mehr oder weniger arzneilich verwendet. Ihre Zusammensetzung ist dieselbe, wie die des Japancamphers, entsprechend der empirischen Formel $C_{10}H_{16}O$.

Während im Japancampher eine Ketongruppe vorhanden ist, enthält der

Borneocampher, $C_{10}H_{17}OH$, zu dem wir jetzt übergehen, eine Hydroxylgruppe. Er findet sich in den Markhöhlungen alter Stämme von Dryobalanops camphora, die man namentlich auf Borneo und im nördlichen Sumatra (daher auch Sumatracampher genannt) sowie auf Labuan antrifft, und wird aus diesen mechanisch herausgesucht. Seine Reinigung erfolgt am besten durch Sublimation.

Da sein Verhältnis zum Japancampher das eines Alkohols zu seinem Keton ist, kann ersterer nach verschiedenen Methoden in ihn verwandelt werden, so geht er beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 180° in ihn über, aber auch wenn man ihn mit Natrium behandelt.

Er bildet reguläre Krystalle vom Schmelzpunkt 206° und siedet bei 212°. Sein Geruch ist der des Camphers, erinnert aber zugleich an Pfeffer, er dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts. Mit Phosphorsäureanhydrid erhitzt liefert er Wasser und Camphen $C_{10}H_{16}$. Mit Natrium bildet er ein Alkoholat $C_{10}H_{17}.ONa$, und Ersatz des Metalls durch Alkylgruppen führt dann zu Estern, so ist z. B. α $C_{10}H_{17}.OC_2H_5$ eine bei 202° siedende Flüssigkeit.

Behandelt man ihn mit Phosphorpentachlorid, so erfolgt der Ersatz der Hydroxylgruppe durch Chlor. Das erhaltene Bornylchlorid ist eine bei 157° schmelzende zugleich nach Terpentinöl und Campher riechende Substanz.

Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht aus dem Borneocampher zuerst wie leicht einzusehen Japancampher und sodann die Camphersäure u. s. w.

Nach Europa wird der Borneocampher wegen der verhältnismässig geringen Menge, in der er gewonnen wird, als Handelswaare nicht verschifft, da ihn der Orient für Trauerceremonien verbraucht.

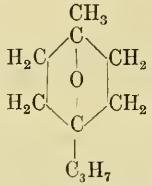
Es sind noch eine ganze Reihe von Camphern der Formel $C_{10}H_{17}.OH$ bekannt, von denen folgende die wichtigsten sind:

Linksborneol ist die optisch entgegengesetzte Modification des gewöhnlichen Borneocamphers; er wird in Canton (Cantoncampher) und auf der Insel Hainau aus Blumea balsamifera (daher auch Blumeacampher) gewonnen. Er bildet kleine weisse Körner, die unter dem Namen Ngaicampher Handelswaare sind. Auch findet er sich nach JEANJEAN im Fusel-Oele jenes Branntweins, den man durch Gährung des in der Krappwurzel vorkommenden Zuckers erhält.

Synthetisch entsteht er als Nebenproduct bei der Reduction des Japancamphers mit Natrium zu Borneocampher.

Das Citronellaöl enthält einen Citronellol genannten, dem Borneocampher isomeren Campher, ebenso enthält das Geraniumöl aus indischem Geraniumöl einen solchen und andere mehr. Leicht zugänglich von diesen sind noch das Cineol und das Terpineol.

Cineol bildet den Hauptbestandtheil des Wurmsamenöles und findet sich auch im Cajeputöl, Eucalyptöl und Rosmarinöl. Synthetisch erhält man es durch Kochen von Terpineol, siehe weiterhin, mit wässeriger Phosphorsäure. Es ist eine bei 176° siedende Flüssigkeit, die sich mit salzsaurem Gas zu Krystallen vereinigt, welche Eigenschaft zu ihrer Reindarstellung benutzt wird. Man hat ihr folgende Constitution ertheilt:



Lässt man auf Terpentinöl längere Zeit Wasser einwirken, oder lässt man z. B. 4 *l* Terpentinöl mit 3 *l*. Alkohol und 1 Theil Salpetersäure etwa $1^1/_2$ Monate stehen, so scheiden sich in Folge von Wasseraddition Krystalle von Terpinhydrat $C_{10}H_{16}.(H_2O)_2 + H_2O$ aus. Beim Stehen über Schwefelsäure verliert dieses das eine Molekül Wasser, und jetzt hinterbleibt das Terpin $C_{10}H_{20}O_2$. Kocht man letzteres mit Säuren, am besten eine viertel Stunde mit verdünnter Phosphorsäure, so geht es in Terpineol über.

Terpineol ist eine bei 218° siedende Flüssigkeit, von der Formel $C_{10}H_{16}.OH$, die ihrerseits sich bei mehrere Stunden fortgesetztem Kochen mit verdünnter Phosphorsäure zu Cineol umlagert.

Auf einem an diese Methode sich anschliessendem Wege soll aus Terpentin künstlicher Campher nach dem deutschen Reichs-Patent 64180 dargestellt werden.

Das **Menthol** $C_{10}H_{19}.OH$, ist Oxyhexahydrocymol. Es findet sich im Pfefferminzöl, das aus ihm und einem flüssigen Terpen besteht. Man gewinnt das Menthol aus dem Pfefferminzöl entweder durch fractionirte Destillation oder durch Ausfrieren. Das chinesische und japanische Pfefferminzöl sind so reich an diesem Campher, dass sie bei gewöhnlicher Temperatur fest erscheinen.

Das reine Menthol krystallisirt in Säulen. Abgesehen vom Wasser ist es in den üblichen Solventien leicht löslich. Seine Lösungen sind linksdrehend.

Durch Phosphorsäureanhydrid wird es in Wasser und Menthen $C_{10}H_{18}$ gespalten. Phosphorpentachlorid liefert Menthylchlorid $C_{10}H_{19}Cl$, als eine sehr beständige bei 219° siedende Flüssigkeit. Durch Einwirkung von Brom geht es weiter in moschusartig riechende Krystalle von der Formel $C_{10}H_{14}Br_5Cl$ über. Durch Kochen mit dem Chromsäuregemisch liefert das Menthol Menthon $C_{10}H_{18}O$, angesäuerte Chamäleonlösung liefert dagegen die Oxymenthylsäure $C_{10}H_8O_3$, nebst einer ganzen Reihe durch den Ringzerfall entstehender fetter Säuren.

Die genauere Untersuchung zeigt, dass das mit dem Chromsäuregemisch erhaltene Menthon aber aus zwei optisch entgegengesetzten Isomeren besteht, die sich wie Ketone verhalten, sich mit Hydroxylamin vereinigen u. s. w.

Das Verhältnis der Menthone zum Menthol ist hiernach das gleiche wie das zwischen Japancampher und Borneocampher.

Erhitzt man Menthol mit wasserfreiem Kupfersulfat im Einschlussrohr auf 280°, so bewirkt dieses Oxydationsmittel seine Ueberführung in Cymol:

$$C_{10}H_{20}O + O_2 = C_{10}H_{14} + 3H_2O.$$

LASSAR-COHN.

Chemische Constitution und physiologische Wirkung. Die Frage nach den Ursachen der Wirkungsweise von denjenigen Mitteln, die wir in der Medicin anwenden, oder auch nicht anwenden, weil sie entweder zu giftig sind oder keinen therapeutischen Werth besitzen, hat schon seit langer Zeit die Geister beschäftigt. Es ist hier nicht meine Aufgabe, die verschiedenen Theorien, die zur Erklärung aufgestellt sind, zu besprechen, es würde das zu weit führen, sondern ich will mich darauf beschränken, die Thatsachen mitzutheilen, die wir über die chemischen Beziehungen, die dabei mitspielen, wissen, und die jedenfalls von der weitaus grössten Bedeutung sind. Zunächst muss ich aber einige specielle Verhältnisse berühren, die die Eigenart des thierischen Organismus mit sich bringt. Wir haben es hier nicht mit einem einfachen Körper zu thun, der in leicht übersehbarer Weise auf Substanzen, die man in ihn einführt, reagirt, die Verhältnisse liegen hier viel complicirter, wie im Reagensglas, wir können, selbst bei den einfachsten Substanzen, nicht immer vorhersagen, was der Körper mit ihnen machen wird. Derselbe verfügt nämlich über ganz merkwürdige, in ihrem Wesen zum Theil noch völlig unaufgeklärte Eigenschaften den in ihn eingeführten Substanzen gegenüber. Einen Theil derselben, und es gehören dazu wohl die meisten der Fettreihe entstammenden Körper, vermag er vollständig zu Kohlensäure und Wasser zu oxydiren, während er mit andern nicht so leicht fertig wird, es sind das hauptsächlich Körper aus der aromatischen Reihe. Der Organismus macht also im Grossen und Ganzen genau denselben Unterschied zwischen den beiden Reihen organischer Körper, wie der Chemiker. Ich will ein einfaches Beispiel wählen: wenn wir Alkohol oder auch einen complicirter zusammengesetzten Körper z. B. Traubenzucker, einführen, so verschwinden diese vollständig und verlassen den Organismus quantitativ zu Kohlensäure und Wasser verbrannt. Was geschieht jedoch nach Einverleibung von Benzol? Der grösste Theil wird ganz unverändert durch die Lungen wieder ausgeschieden, ein verschwindend kleiner Antheil scheint zerstört zu werden, und der Rest, etwa 10—20%, erscheint im Urin wieder, aber nicht als Benzol, sondern zu Phenol

oxydirt. Also eine Oxydation, die dem Chemiker die grössten Schwierigkeiten bereitet, die er nur unter Anwendung hoher Temperaturen und starker Oxydationsmittel ausführen kann, wird vom thierischen Organismus mit der grössten Leichtigkeit vollzogen u. zw. ohne die starken Oxydationsmittel des Chemikers und bei der relativ niedrigen Körpertemperatur. Die Umwandlung des Benzols in das Phenol genügt aber dem Thierkörper noch nicht. Phenol ist nämlich ein starkes Gift und der thierische Organismus ist durch das Bestreben ausgezeichnet, giftige in ihn eingeführte oder in ihm entstehende Körper zu entgiften. Er macht das oft in der Weise, dass er die giftige Substanz mit einem intermediären Stoffwechselproduct durch einen synthetischen Process verbindet und so ein ungiftiges Product herstellt. In dem Falle des Phenols tritt an dieses Schwefelsäure heran, die entstandene Phenolätherschwefelsäure ist ungiftig. Die Umwandlung des Benzols in das Phenol ist ihm also nur Mittel zum Zweck; da er in das Benzol direct die Sulfogruppe nicht einführen kann, oxydirt er sich das Benzol und ermöglicht so die Synthese. Wir kennen eine grosse Reihe solcher Synthesen, z. B. mit Essigsäure, Glycocoll, Glycuronsäure, mit schwefelhaltigen Producten, die zur Bildung der sogenannten Mercaptursäuren führen, etc. Sie alle haben das Gemeinsame, dass die entstandenen Producte ungiftig oder doch sehr viel weniger giftig sind, als die eingeführten Substanzen. Der Organismus vermag aber auch Spaltungs- und Reductionsprocesse auszuführen. Eine Reduction findet z. B. statt, wenn man Nitrobenzaldehyd einführt. Bei Kaninchen entsteht daraus eine Amidobenzoësäure, die sich dann noch mit Essigsäure paart, so dass Acetylamidobenzoësäure ausgeschieden wird. Der Thierkörper verfügt also über eine Reihe von Kräften, die es ihm ermöglichen, mit giftigen Substanzen fertig zu werden. Nun sind aber auf die einer Substanz innewohnenden Giftwirkungen nicht allein ihre chemischen Eigenschaften von Einfluss, sondern auch gewisse physikalische, wie Löslichkeit, Aggregatzustand, Flüchtigkeit. Das dem Chloroform z. B. analog constituirte Jodoform wirkt ihm doch nicht ganz analog, hauptsächlich wohl, weil es schwerer flüchtig ist. Ferner wird die Giftwirkung beeinflusst durch die leichtere oder schwerere Resorbirbarkeit der Substanzen, schliesslich auch durch die Möglichkeit, im Organismus gespalten zu werden. So sind z. B. Arsenverbindungen im Allgemeinen im höchsten Maasse giftig. Führen wir aber eine solche ein, die sich im Magendarmcanal nicht löst, wie manche unorganischen Arsenverbindungen, oder solche organischen, aus denen nach ihrer Resorption der Organismus die Arsenmoleküle nicht frei zu machen vermag, so gehen diesen jegliche giftigen Eigenschaften vollkommen ab. Ich erwähne diese Verhältnisse nur, um zu zeigen, dass man aus der chemischen Constitution eines Körpers durchaus nicht immer von vorneherein auf seine Giftigkeit schliessen kann, sondern dass diese von einer Reihe mehr weniger wichtiger Nebenumstände stark beeinflusst wird. Wir dürfen eben bei der Betrachtung der Wirkung eines Arzneistoffs auf den Körper oder auf seine verschiedenen Theile niemals vergessen, dass die beobachteten Erscheinungen Folge einer Wechselwirkung zwischen dem Arzneistoff und dem Organismus sind, der Arzneistoff unterliegt in vielen Fällen ebenso einer Zersetzung, wie er die Körperfunctionen verändert, und selbst wenn er scheinbar unverändert ausgeschieden wird, so war er doch höchstwahrscheinlich während seines Verweilens im Blute und den Geweben gewisse chemische Verbindungen eingegangen, deren Eigenart in jedem Falle mitbestimmend sein muss für die Giftwirkungen, die er ausübt.

Wie können wir uns nun die giftige Wirkung von Substanzen auf den thierischen Organismus erklären und auf welche Bestandtheile desselben wirken sie ein? Der Thierkörper besteht doch im Wesentlichen aus Wasser, Salzen, Kohlehydraten, Fetten und Eiweissstoffen, und wir gehen wohl nicht fehl, wenn wir das Wesen der Zellen in ihrem Protoplasma, also in den lebenden

Eiweissstoffen suchen. Alle anderen Stoffe, so wichtig sie an sich für das Fortbestehen des Lebens sind, treten doch weit hinter dem Eiweiss zurück und der Bau dieses muss uns daher die Erklärung für die chemischen Ursachen der Giftwirkungen geben. Nun wissen wir allerdings über den Aufbau des Eiweissmolecüls sehr wenig und wissen wir schon von dem todten Eiweiss nicht viel, so hört unsere sichere Kenntniss ganz auf bei dem lebenden Protoplasma. Dass aber Unterschiede zwischen beiden bestehen müssen, das können wir aus verschiedenen Thatsachen schliessen, vor Allem gerade aus der Einwirkung verschiedener Gifte auf den Thierkörper. Ich will das an einigen Beispielen erläutern. Schweflige Säure wirkt auf todtes Eiweiss gar nicht oder fast gar nicht ein, während es für lebendes ein sehr starkes Gift ist, ein viel stärkeres sogar, als die in chemischer Beziehung so viel stärkere Schwefelsäure. Das Gleiche zeigt sich bei der Blausäure, die chemisch nur äusserst schwache Affinitäten besitzt und doch für alle lebenden Thiere ein höchst intensives Gift ist. Solcher Beispiele gibt es noch eine grosse Anzahl, besonders die Alkaloïde zeichnen sich nach der Richtung aus. Wir müssen daher daraus, dass diese Stoffe, selbst in höchster Verdünnung, das lebende Protoplasma zum Absterben bringen, oder wenigstens schädigen, während sie auf das todte fast keine Einwirkung ausüben, schliessen, dass das lebende Eiweiss andere Atomgruppirungen, u. zw. solche höchst labiler Art, besitzt, als das todte. Wahrscheinlich handelt es sich hauptsächlich um sehr labile Aldehyd- und Amidogruppen, denn wir sehen, dass eine grosse Zahl von Körpern, welche mit diesen Gruppen leicht reagiren, giftig wirkt. Zu solchen, in Aldehydgruppen leicht eingreifenden Substanzen gehören Hydroxylamin, $NH_2.OH$, Diamid, $NH_2.NH_2$, und das von diesem sich ableitende Phenylhydrazin, $C_6H_5.NH.NH_2$, ferner freies Ammoniak, NH_3, Phenole, Amidophenole, schweflige Säure etc., während auf labile Amidogruppen noch bei starker Verdünnung salpetrige Säure, Formaldehyd und viele andere Aldehyde einwirken. Wir finden daher, dass Stoffe, die sich sonst chemisch sehr nahe stehen, doch in ihrer Giftwirkung sehr verschieden sein können, weil die einen leicht, die andern schwer mit den labilen Aldehyd- und Amidogruppen des Eiweiss reagiren. Das todte Eiweiss entsteht dann aus dem lebenden vielleicht durch eine moleculare Umlagerung, bei der der Aldehydcharakter verloren geht, die Aldehydgruppen sollen dabei nach der Annahme von Loew, von dem diese Hypothese herrührt, in Ketongruppen übergehen. Indessen darf doch nicht verschwiegen werden, dass diese ganze Hypothese, so geistreich sie an sich ist und so sehr sie vielleicht das Richtige trifft, bisher experimentell durchaus noch nicht genügend gestützt ist, was bei der enormen Schwierigkeit der Materie auch nicht Wunder nehmen kann.

Wir können nach dem Vorgange von Loew verschiedene Gruppen von rein chemisch wirkenden Giften unterscheiden, nämlich 1. oxydirende und reducirende Gifte, 2. katalytische, durch Contact nach Art eines Fermentes wirkende, die wahrscheinlich einen heftigen Bewegungszustand auf das lebende Protoplasma übertragen und zur molecularen Umlagerung in ihm führen. Es gehören dazu sehr viele leicht flüchtige Kohlenstoffverbindungen, z. B. die meisten Anaesthetica, wie Aether, Chloroform, viele Alkohole etc., die weder saure noch basische Eigenschaften und überhaupt nur geringe chemische Energie besitzen und trotzdem intensive Gifte sind. 3. Durch Salzbildung wirkende Gifte, wie Säuren, Alkalien, Metallsalze. 4. Substituirende, die durch ihr Eingreifen in die labilen Aldehyd- oder Amidogruppen des Protoplasmas giftig wirken. 5. Die toxischen Proteïnstoffe. Ob diese, zu welchen wir die Enzyme, Toxalbumine und ähnliche Körper rechnen können, besonders labile Aldehyd- und Amidogruppen enthalten, wissen wir nicht. Für die Gegenwart von Amidogruppen könnte man die Beobachtung heranziehen, dass der Formaldehyd schon in sehr starker Verdünnung bei Enzymen die Wirksamkeit aufhebt. 6. Die organischen Basen. Ihre Wirkungsweise ist noch verhältnissmässig dunkel. Warum die eine Base ungiftig ist, die andere schon in minimalsten Mengen den Tod herbeiführt, wissen wir nicht. Jedenfalls gehen die Basen wohl eine Verbindung mit dem activen Protoplasma der Zellen ein und bedingen dadurch eine Störung des Gleichgewichtes in ihnen, die besonders leicht an den so empfindlichen Ganglienzellen den grössten Schaden stiftet. 7. Mehr indirect, durch Störung wichtiger Functionen, wie Herzaction und Athmung, wirkende Gifte, über deren

Einwirkungsart nach der chemischen Seite wir uns noch keine bestimmte Vorstellung bilden können.

Wenn ich nun zu einer speciellen Schilderung der wirklich festgestellten Thatsachen übergehe, die uns die Beziehungen zwischen chemischer Constitution und Giftwirkung vor Augen führen, so will ich zunächst kurz erwähnen, dass man versucht hat, solche Beziehungen zwischen dem Atomgewicht und der Intensität der Wirkung aufzustellen. Diese Versuche können indess im Wesentlichen als gescheitert angesehen werden, da ganz allgemein giltige Gesetze sich bisher nicht ableiten liessen. Zwar haben BOUCHARDAT und STEWART COOPER nachgewiesen, dass bei den Fluoriden, Chloriden, Bromiden und Jodiden die Intensität der Giftwirkung umgekehrt proportional dem Atomgewicht sei, während bei den zweiwerthigen Metalloiden sich die physiologische Wirksamkeit direct mit der Zunahme des Atomgewichts steigere, Selen also wirksamer als Schwefel sei. Bei den Metallen wiederum soll die giftige Wirkung mit dem Atomgewicht derjenigen Elemente ansteigen, welche zu einer und derselben Gruppe gehören. Nun ist allerdings Baryum giftiger als Calcium, und Kalium giftiger als Natrium, indess schon das Lithium bildet eine Ausnahme, da es trotz seines geringeren Atomgewichts giftiger ist als Natrium. Bei unorganischen Salzen soll ausserdem der Grad ihrer physiologischen Wirkung, wenn sie direct in das Blut injicirt werden, zwar proportional ihrem Atomgewicht sich verhalten, indessen nur dann, wenn sie in ihrer Krystallform übereinstimmen, also isomorph sind. Genauere Untersuchungen hierüber stehen noch aus. Bei den Salzen ist die Sache noch insofern complicirt, als ihre Wirkung ein Mal von der Säure, ein anderes Mal von der Base abhängen kann. So können Salze mit derselben unorganischen Basis sehr verschiedene physiologische Wirkung haben je nach der in ihnen enthaltenen Säure. Welche differenten Wirkungen zeigen z. B. Verbindungen des Kaliums mit Kohlensäure, Bromwasserstoff- oder Cyanwasserstoffsäure! Das Gleiche zeigen Salze mit derselben Säure und verschiedener Basis. Dies kann so weit gehen, dass die Wirkung des Salzes als Ganzes von derjenigen seiner Bestandtheile vollständig abweichen und mit derjenigen anderer Salze mit verschiedener Säure und Basis übereinstimmen kann. Natrium sulfuricum und Kalium bitartaricum z. B. zeigen beide abführende Wirkung. Diese Verhältnisse können auch nicht so einfach sein, als man sich das gedacht hat, da die giftige Wirkung der Elemente von ihrem Einfluss auf die verschiedenen Organe abhängig ist. So kann z. B. ein Element gefährlich wirken, weil es die Muskeln eines Thieres lähmt, ein anderes mit höherem oder niedrigerem Atomgewicht aber noch gefährlicher, weil es das Nervensystem oder das Herz schädigt. Bevor wir daher nicht eine genauere Kenntnis der Beziehungen jedes Elementes zu den verschiedenen Organen oder Geweben des Körpers besitzen, werden wir nicht den allgemeinen Zusammenhang zwischen Atomgewicht und Giftwirkung klarlegen können.

Sehr viel interessantere und wichtigere Ergebnisse hat für unser Gebiet das Studium der organischen Verbindungen herbeigeführt. Zunächst zeigte sich, dass bei den Kohlenwasserstoffen und Alkoholen der Methanreihe die Giftwirkung mit der Anzahl der CH_3 Gruppen ansteigt, aber nur bis zu einer bestimmten Grenze: die höheren Glieder dieser Reihe sind nämlich ungiftig, weil sie feste, indifferente, schwer resorbirbare Substanzen sind, also wegen ihrer physikalischen Eigenschaften. Auch die schädliche Wirkung der niederen Fettsäuren von der Essigsäure bis zur Baldriansäure, besonders ihre narkotische Wirkung, steigt mit dem Kohlenstoffgehalt. Wird jedoch Chlor in sie eingeführt, so kann das Verhalten ein umgekehrtes werden, die Trichloressigsäure z. B. ist giftiger als die Trichlorbuttersäure. Eine Ausnahme von der Regel bilden die Oxalsäure und ihre nächsten Homologen, die Malonsäure, Bernsteinsäure und Brenzweinsäure, deren Giftwirkung mit steigendem Moleculargewicht abnimmt.

Bei Einführung verschiedener Alkyle in andere giftig wirkende Substanzen, wie Pyridin, Piperidin etc., nimmt die Intensität der Giftwirkung ebenfalls mit der Anzahl der CH_3 Gruppen zu, hier kann sich aber bei den höheren Gliedern auch oft der Charakter der Giftwirkung ändern. Während z. B. das Piperidin, d. i. Hexahydropyridin, helle Stellen, sogenannte Vacuolen, in den Blutkörperchen erzeugt, so wird diese Wirkung, wenn Seitenketten herantreten, schwächer und die lähmende Wirkung auf das Nervensystem nimmt zu; dabei erzeugen die niederen Alkyle Methyl, Aethyl, Propyl, wie das Piperidin selbst, periphere, die höheren dagegen centrale Lähmung.

Bei den isomeren Verbindungen haben sich noch nicht so bestimmte Gesetzmässigkeiten ergeben, dass wir daraus allgemeinere Schlüsse ziehen könnten, ich will aber doch einige wenige, hierauf bezügliche Beobachtungen anführen: Unterschiede in der Wirkung zeigen sich bei isomeren Alkoholen, normaler Butylalkohol ist z. B. giftiger als Isobutylalkohol; ebenso wirken primäre Alkohole weniger narkotisch, als die entsprechenden secundären und diese schwächer als die tertiären. Das Gleiche zeigt sich auch bei Harnstoffderivaten mit primären etc. Alkylen und bei Pinakonen, d. i. zweiwerthigen Alkoholen. Bei den mehrwertigen Alkoholen kann übrigens der Giftcharakter ganz verschwinden; so ist der Propylalkohol, $CH_2.OH.CH_2.CH_3$ ein starkes Gift, während das Glycerin, $CH_2.OH.CH.OH.CH_2.OH$ kaum als giftig zu bezeichnen ist.

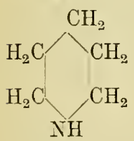
Auch bei der Prüfung der Nitrite der Alkohole der Methanreihe ergab es sich, dass die secundären und tertiären wirksamer waren, als die entsprechenden primären. Dies hing aber nicht von der directen Atomgruppirung ab, sondern von der leichteren Zersetzlichkeit jener Verbindungen. Was schliesslich die verschiedene Giftigkeit der drei isomeren Dioxybenzole anlangt, so läuft die Energie derselben parallel ihrer Fähigkeit, sich durch Sauerstoffaufnahme zu bräunen, welche am stärksten bei dem giftigsten Brenzcatechin ausgesprochen ist. Es kommt also hier zur Phenolwirkung noch die der Reduction hinzu, so dass eine doppelte Giftwirkung entsteht. Dieselbe Thatsache lässt sich auch bei den Trioxybenzolen constatiren: Pyrogallol, das sich leichter oxydirt, ist giftiger als Phloroglucin.

Bei einer Reihe von Giften hat sich das interessante Factum herausgestellt, dass wir durch Einführung einiger bestimmter Gruppen in ihr Molecül es ganz willkürlich in der Hand haben, einen Einfluss auf ihre Giftwirkungen auszuüben, theils können wir sie abschwächen, theils verstärken, theils auch in sicherer Weise nach einer ganz bestimmten Richtung modificiren. Eine Anzahl giftiger, aromatischer Verbindungen wird relativ ungiftig, wenn in ihr Molecül die Carboxylgruppe eintritt. Während Benzol, Naphtalin, Phenol, Brenzcatechin, Chinolin, Pyrogallol, β-Naphtol etc. giftig sind, sind Benzoësäure, Naphtalincarbonsäure, die Oxybenzoësäuren, Protocatechusäure, Chinolincarbonsäure, Gallussäure und die Oxynaphtoësäuren ungiftig. Es liegt das daran, dass die aromatischen Kohlenwasserstoffe und Phenole im Thierkörper oxydirt werden, also reducirend wirken, die Carbonsäuren dagegen nicht. Auch bei den Aminen setzt die Einführung der Carboxylgruppe die Giftigkeit herab: Anilin, o-Amidophenol, o-Oxycarbanil, Acetanilid, Phenacetin und viele andere sind giftig, während Amidobenzoësäure, Amidosalicylsäure, o-Oxycarbanilcarbonsäure, Malonanilsäure, Phenacetincarbonsäure ungiftig sind. Das Gleiche sehen wir bei den Nitroverbindungen. Nitrobenzoësäure ist ungiftig, während Nitrobenzol eminent giftig ist. Dieselbe Entgiftung findet statt, wenn sich solche Carboxylgruppen beim Passiren des Thierkörpers bilden können. Während Nitrobenzol, wie eben erwähnt, sich durch besondere Giftigkeit auszeichnet, ist das ihm chemisch äusserst nahestehende Nitrotoluol verhältnismässig ungiftig, weil durch Oxydation seiner CH_3-Gruppe daraus Nitrobenzoësäure entsteht. Einen ähnlichen Einfluss, wie die Carboxylgruppe besitzt auch die Sulfogruppe. Thiophensulfosäure ist schwächer giftig, als Thiophen, Morphinätherschwefelsäure im Vergleich zum Morphin fast ganz ungiftig. Durch die gleichzeitige Einführung der Carboxyl- und der Sulfogruppe wird der Giftcharakter einer Substanz noch stärker vermindert. Das Saccharin, das Anhydrid der o-Sulfaminbenzoësäure, $C_6H_4 < {CO \atop SO_2} > NH$, z. B. ist trotz der darin enthaltenen NH-Gruppe, die, wie wir bald sehen

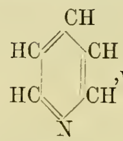
werden, sich durch ganz besondere Giftigkeit auszeichnet, absolut ungiftig. Eine Ausnahme von dem eben beschriebenen Gesetz bildet das Hexacarboxylbenzol, das trotz seiner sechs Carboxylgruppen doch sehr giftig ist; wahrscheinlich überwiegt in ihm wieder der starke Säurecharakter.

Auf der andern Seite sind wir auch im Stande, die Giftwirkung von Substanzen durch einfache Manipulationen zu verstärken. Eintritt der Halogene, oder der Nitrogruppe verstärkt im Allgemeinen den Giftcharakter. So ist z. B. Chloroform oder Chloralhydrat giftiger, als die ungechlorten Verbindungen; Schwefeläthyl, $C_2H_5 . S . C_2H_5$, ist ein schwaches Gift, Monochlorschwefeläthyl wirkt stärker, und Dichlorschwefeläthyl stark giftig. Ueberhaupt verleiht der Eintritt von Chloratomen in viele Kohlenwasserstoffe diesen anästhesirende Wirkungen, die den Kohlenwasserstoffen selbst fehlen, und zwar steigt die Intensität dieser Wirkung mit der Zahl der Cl-Atome. Chloroform, $CHCl_3$, wirkt doppelt so stark als Methylchlorid, CH_3Cl, und am stärksten ist die Wirkung beim Tetrachlormethan, bei dem auch die herzlähmende Wirkung am meisten ausgesprochen ist. Aehnlich verhält es sich mit den Aethanderivaten, die etwas milder wirken sollen; das Trichloräthan, oder Methylchloroform soll deshalb dem Chloroform vorzuziehen sein.

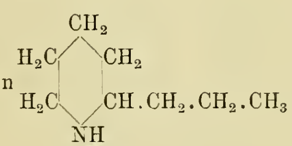
Ferner können wenig giftige, oder ungiftige Körper, welche tertiär gebundenen Stickstoff enthalten, durch Wasserstoffzufuhr und Bildung der Imidogruppe starke Giftigkeit erlangen. So ist z. B. das Piperidin oder Hexahydropyridin,



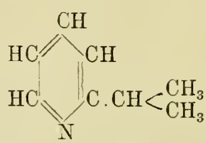
viel giftiger als das Pyridin,



,weil es die NH-Gruppe enthält, ebenso das Coniin

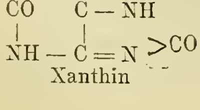


viel intensiver giftig, als das analog constituirte, aber um 6 H ärmere Collidin

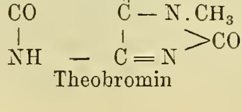


, und solcher Beispiele gibt es viele. Eine Erklärung dafür kann darin gesucht werden, dass Imidogruppen sehr leicht in Aldehydgruppen, also auch in die des lebenden Protoplasma, eingreifen, während dies tertiär gebundener N nicht thut.

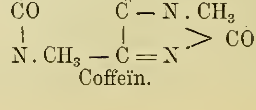
Hiemit stimmt es auch überein, dass einerseits Körper mit einer Amidogruppe durch Einführung einer zweiten NH_2-Gruppe giftiger werden, andererseits an Giftigkeit verlieren, wenn die NH_2 - Gruppe durch Substitution eines oder beider H-Atome mittelst Säure- resp. Alkoholresten in die Imidogruppe NH oder in tertiär gebundenen N übergeht. So ist Phenylendiamin, $C_6H_4(NH_2)_2$ giftiger, als Anilin, $C_6H_5 . NH_2$, andererseits Acetanilid, $C_6H_5 . NH . CO . CH_3$ oder Methylanilin, $C_6H_5 . NH . CH_3$ viel weniger giftig, während die Einführung desselben Alkyls in den Benzolring, wodurch das dem Methylanilin isomere Amidotoluol, $C_6H_4(CH_3)NH_2$ entsteht, die Giftigkeit nicht beeinflusst. Dass die Abnahme der Giftigkeit noch stärker ist, wenn die NH-Gruppe in tertiär gebundenen N übergeht, ersehen wir aus folgendem Beispiel: Das Xanthin, welches 3 NH-Gruppen enthält, ist giftiger, als das Dimethylxanthin (Theobromin) und dieses wieder giftiger als das Trimethylxanthin (Coffeïn), welches nur noch tertiär gebundenen N enthält und den muskelerstarrenden und lähmenden Einfluss des Xanthins nur verhältnismässig schwach zeigt



Xanthin

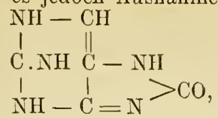


Theobromin



Coffeïn.

Auch von dieser Regel gibt es jedoch Ausnahmen, indem z. B. das Guanin,

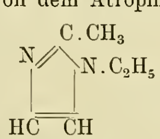


das noch eine NH-Gruppe mehr enthält, als das Xanthin, u. zw. statt des O der einen CO Gruppe, nicht giftig ist.

Eine ganz bestimmte Aenderung der Giftwirkung können wir schliesslich bei einer Reihe von Alkaloïden durch Einführung der CH_3-Gruppe erreichen. Eine grosse Anzahl von Alkaloïden, deren Wirkung eine total verschiedene sein kann, ich nenne nur das Strychnin, Brucin, Thebain, Morphin, Codeïn, Nicotin, ist am N methylirt worden und diese eine kleine CH_3-Gruppe, die doch gegenüber dem umfangreichen Molecül dieser Alkaloïde kaum in Betracht zu kommen scheint, ist doch im Stande gewesen, die Wirkung aller dieser Alkaloïde nicht nur abzuschwächen, sondern auch zu einer unter sich gleichartigen zu machen, sie alle wirken nämlich jetzt lähmend, curareartig. Auch beim Atropin zeigt sich eine ähnliche Erscheinung: nach der Methylirung bleibt die mydriatische Wirkung erhalten, die andern Atropinwirkungen verschwinden jedoch und es tritt ebenfalls die Lähmung stärker hervor.

Tritt ein Alkyl in andere Gifte ein, so kann je nach der Natur des Giftes die Wirkung bald abgeschwächt, bald verstärkt werden. Es scheint auch darauf anzukommen, ob das Alkyl an den Stickstoff, an den Kohlenstoff oder an den Sauerstoff tritt. Während z. B. das Dimethylresorcin giftiger ist, als das Resorcin, wird das ihm isomere Brenzcatechin durch Methylirung abgeschwächt. Auch bei Eintritt von Aethoxy- und Methoxygruppen zeigen sich keine Regelmässigkeiten, so dass wir noch keine allgemeinen Gesetze abzuleiten vermögen. Während z. B. das Chinin, welches eine Methoxygruppe mehr besitzt, als das Cinchonin, stärker wirkt, als dieses, steht umgekehrt das Brucin, welches zwei Methoxygruppen mehr enthält als das Strychnin, diesem an Giftigkeit bedeutend nach.

Um bei den Alkaloïden die allgemeinen Beziehungen zwischen ihrer chemischen Constitution und Giftwirkung aufzudecken, war es natürlich zunächst erforderlich, jene festzustellen, und in der Neuzeit haben sich auch zahlreiche Chemiker damit beschäftigt. Eine Reihe von Alkaloïden ist in ihrer Constitution ermittelt, so das Coffeïn, Coniin, Narcotin, Papaverin, Pilocarpin, während wir bei anderen, wie dem Chinin und Nicotin, nahe am Ziele sind, bei den meisten jedoch noch weit davon entfernt sind. Es hat sich durch diese Untersuchungen gezeigt, dass gewisse Atomgruppirungen für bestimmte Effecte verantwortlich gemacht werden können, andererseits aber wird vielfach dieselbe Wirkung durch die verschiedensten Atomgruppirungen erzeugt und drittens finden wir, das chemisch sich sehr nahe stehende Körper in ihrer Wirkung total verschieden sein können. Lassen wir z. B. auf das Morphin Salzsäure einwirken, so spaltet sich H_2O ab und wir erhalten das Apomorphin. Die Constitution beider ist noch fast dieselbe, aber ihre Wirkung ist eine grundverschiedene geworden: während das Morphin Lähmung der Grosshirnfunctionen erzeugt, wirkt das Apomorphin brechenerregend. Einen ähnlichen Vorgang können wir bei dem Digitalin, einem Glucoside, beobachten; dasselbe spaltet bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid ein Molecül H_2O ab und wird dabei vollkommen ungiftig. Wir haben schon gesehen, welchen Einfluss die Einführung der kleinen CH_3-Gruppe bei einer grossen Zahl von Alkaloïden ausübt. Ferner: ein von dem Atropin in seiner Constitution durchaus differenter Körper, wie das Oxaläthylin,



wirkt genau so, wie das Atropin. Wird in ihm jedoch ein H durch Cl ersetzt, so erhält es die Wirkung des Morphins, auch die pupillenerweiternde Wirkung verschwindet und nur die vaguslähmende bleibt. Die nahen Beziehungen in der chemischen Constitution des Atropins und des Cocaïns, auf die ich später noch zurückkomme, bedingen auch wahrscheinlich einige Analogien in ihrer Wirkung: Das Cocaïn wirkt pupillenerweiternd, während das dem Atropin nahestehende Benzoyltropin locale Anästhesie erzeugt.

Aus den angeführten Beispielen erhellt wohl zur Genüge, dass sowohl sehr verschiedenartig constituirte Basen gleiche Wirkung zeigen, als auch minimale Aenderungen in der Constitution die physiologische Wirkung bedeutend alteriren können; jedenfalls sind wir von einer einheitlichen Auffassung und einem Verständniss der Beziehungen zwischen Constitution und Wirkung der Alkaloïde noch weit entfernt.

Einige interessante Verhältnisse sind bei gewissen Ammoniumbasen aufgedeckt. Ersetzt man in dem Cholin, Neurin und Muscarin das Trimethylamin durch den Pyridinring, so wirken diese Basen jenen ganz analog, nur noch intensiver. Man kann aber auch die substituirte Aethylgruppe im Muscarin ersetzen, ohne dass sich der Giftcharakter wesentlich ändert: Das Amyl-, Valeryl-, Benzyl- und Glyceryltrimethylammoniumhydroxyd wirken alle lähmend auf den Herzmuskel. Um so auffallender muss es erscheinen, dass die beiden Isomeren Muscarin und Isomuscarin, ferner das synthetische, aus Cholin durch Oxydation erhaltene Muscarin grosse Unterschiede in der Wirkung zeigen und dass die ihnen sehr nahestehenden Basen Cholin und Betaïn nur sehr schwache Gifte sind, ebenso wie auch das Homologe des Neurins, das Allyltrimethylammoniumhydroxyd, trotz der in ihm enthaltenen doppelten Bindung, nur schwach giftig wirkt. Im Allgemeinen sieht man nämlich auch bei diesen Basen, dass der Uebergang der einfachen in doppelte oder gar dreifache Bindung die Giftwirkung erheblich verstärkt, wie ja auch z. B. das Allylsenföl und das Acroleïn weit giftiger sind, als die ihnen entsprechenden gesättigten Verbindungen. Das Neurin mit der doppelten Bindung ist viel giftiger, als das ihm entsprechende Cholin,

$$(CH_3)_3\ N < {CH = CH_2 \atop OH} \qquad\qquad (CH_3)_3\ N < {CH_2 - CH_2 . OH \atop OH}$$

Neurin Cholin

Das Vinylamin $CH_2{=}CH.NH_2$ giftiger als das Aethylamin, $CH_3{-}CH_2.NH_2$.

Wird gar in dem Neurin durch Verlust von 2 H die doppelte Bindung in die dreifache übergeführt, entsteht also Acetenyltrimethylammoniumhydroxyd,

$$(CH_3)_3\ N < {C \equiv CH, \atop OH}$$

so erfährt die Giftigkeit noch eine erheblichere Steigerung.

Im Anschluss an diese Basen möchte ich noch erwähnen, dass bei den hydrirten Naphtylaminen nur diejenigen β-Derivate, welche an dem die Amidogruppe enthaltenden Ringe hydrirt sind, den Symptomencomplex: Pupillenerweiterung, Verengerung der Ohrgefässe und beträchtliche Temperatursteigerung zeigen, während die α-Derivate, ganz gleich, wo die Hydrirung stattgefunden, diese Wirkung nicht besitzen. Filehne hat deshalb in dem Pseudoephedrin, welches diesen selben Symptomencomplex erzeugt, auch diese β-Stellung der Amidogruppe angenommen, in Bestätigung der schon früher von Ladenburg vom chemischen Standpunkte vertretenen Ansicht.

Ich will zum Schluss noch 3 Gruppen von Arzneimitteln besprechen, bei denen unsere Kenntnisse über die Beziehungen zwischen Constitution und Wirkung schon etwas weiter vorgeschritten sind, nämlich die Schlafmittel, die localen Anästhetica und die Antipyretica.

In der Gruppe der Hypnotica ist ein solcher Zusammenhang bei den Alkoholen und Sulfonen nachgewiesen worden. Zunächst wirken die primären Alkohole, wie schon oben erwähnt, weniger narkotisch, als die entsprechenden secundären, und diese weniger als die tertiären. Bei letzteren zeigte sich die narkotische Wirkung abhängig von der Art der mit dem tertiären C verbundenen Alkyle. Sind nur Methylgruppen vorhanden, so ist die Wirkung schwach, sie wird grösser bei Ersatz durch Aethyl und steigt mit der Anzahl dieser Aethylgruppen. Z. B. wirkt Trimethylcarbinol $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C.OH$ schwächer, als das Dimethylaethylcarbinol (Amylenhydrat), $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} > C.OH$, das sich als brauchbares Schlafmittel erwiesen hat, und dieses schwächer, als das Triäthylcarbinol $\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > C.OH$. Dasselbe Gesetz zeigt sich auch bei den

als Schlafmittel angewandten Sulfonen. Es wirken nämlich diejenigen Disulfone, welche nur Methylgruppen enthalten, wenig oder gar nicht narkotisch, während der Eintritt von Aethylgruppen ihnen eine hochgradige hypnotische Wirkung verleiht, u. zw. ist die Intensität derselben proportional der Anzahl der in ihnen enthaltenen Aethylgruppen. Es ist dabei auch gleichgiltig, ob die Aethylgruppe am Kohlenstoff oder am Schwefel sitzt. Also das Dimethylsulfondimethylmethan, $\frac{CH_3}{CH_3}\!>C<\!\frac{SO_2 . CH_3}{SO_2 . CH_3}$ ist unwirksam, während das Diäthylsulfondimethylmethan oder Sulfonal, $\frac{CH_3}{CH_3}\!>C<\!\frac{SO_2 . C_2H_5}{SO_2 . C_2H_5}$, und das Trional, $\frac{C_2H_5}{CH_3}\!>C<\!\frac{SO_2 . C_2H_5}{SO_2 . C_2H_5}$ und Tetronal $\frac{C_2H_5}{C_2H_5}\!>C<\!\frac{SO_2 . C_2H_5}{SO_2 . C_2H_5}$, bei denen also noch die am Kohlenstoff haftenden Methylgruppen durch Aethyl ersetzt sind, sehr brauchbare Schlafmittel sind. Ebenso ist auch das Propylidendiaethylsulfon, $\frac{C_2H_5}{H}\!>C<\!\frac{SO_2 . C_2H_5}{SO_2 . C_2H_5}$, wirksamer als das Aethylidendiaethylsulfon, $\frac{CH_3}{H}\!>C<\!\frac{SO_2 . C_2H_5}{SO_2 . C_2H_5}$. Der gleiche Unterschied, je nachdem Methyl oder Aethyl in ihnen enthalten ist, ist auch bei den Acetalen beobachtet. Das Dimethylacetal (Methylal), $CH_2<\!\frac{O . CH_3}{O . CH_3}$, wirkt nur halb so stark betäubend, als das Diaethylacetal $C_2H_4<\!\frac{O . C_2H_5}{O . C_2H_5}$.

Der Grund für diese Verhältnisse liegt in der Eigenart der Einwirkung des thierischen Organismus auf diese Verbindungen. Die methylirten Sulfone erweisen sich nämlich dem Stoffwechsel gegenüber sehr viel resistenter, als die äthylirten, sie werden ganz oder zum Theil unverändert ausgeschieden, während die wirksamen äthylirten fast vollständig im Organismus zerlegt werden. Wenn nun auch die hypnotische Wirkung der äthylirten Sulfone in erster Reihe von der Zahl der Aethylgruppen abhängt, so spielt doch auch bei ihnen der Grad der Zerlegung, welcher sie im Stoffwechsel anheimfallen, eine grosse Rolle. Theoretisch sollte eigentlich das Tetronal am besten wirken, dies hat sich jedoch in der Praxis nicht bestätigt, ihm sowohl, wie dem Sulfonal ist das Trional überlegen u. zw. aus dem Grunde, weil dieses vollständig zersetzt wird, während Sulfonal und Tetronal viel widerstandsfähiger sind, sie werden nur unvollkommen zerlegt und der unzersetzte Antheil nur langsam eliminirt, es kann daher auch leichter eine cumulative Wirkung auftreten. In diesen Verhältnissen ist die Erklärung dafür zu suchen, dass das Sulfonal sich nicht frei von Nebenwirkungen und vor Allem von Nachwirkungen zeigt, die bei ihm sogar eine sehr unliebsame Rolle spielen können, während solche beim Trional bisher nicht beobachtet sind.

Von den localen Anaesthetica ist das wichtigste und auch heute noch praktisch allein verwendbare das Cocaïn. Es schien zunächst in seiner eigenartigen Wirkung ganz allein dazustehen, bis Lewin dieselbe Eigenschaft, locale Anästhesie zu erzeugen, auch an dem α-Harz von Piper methysticum entdeckte. Vorerst war eine chemische Beziehung zwischen den beiden, die man zur Erklärung ihrer ähnlichen Wirkung hätte heranziehen können, nicht abzusehen. Nun ergaben aber Untersuchungen von Filehne, die darauf ausgingen, ein praktisch verwerthbares Ersatzmittel für das Cocaïn zu finden, welchem chemischen Principe im Cocaïn die local anästhesirende Wirkung desselben wahrscheinlich zuzuschreiben sein dürfte. Das Cocaïn zeigt nämlich eine ähnliche Constitution wie das Atropin und das Homatropin. Während ersteres bei seiner Spaltung neben Methylalkohol Ecgonin und Benzoësäure gibt, zerfällt Atropin in Tropin und Tropasäure, Homatropin in Tropin und Mandelsäure. Bensoësäure, Mandelsäure und Tropasäure zeigen aber äusserst

enge chemische Beziehungen unter einander. Während wir Benzoësäure als Phenylameisensäure auffassen können, ist Mandelsäure eine Phenyloxyessigsäure und Tropasäure eine Phenyloxypropionsäure:

$C_6H_5 . COOH$	$C_6H_5 . CH <^{COOH}_{OH}$	$C_6H_5 . CH <^{COOH}_{CH_2 . OH}$
Benzoësäure	Mandelsäure	Tropasäure.

Nun zeigte bei darauf gerichteter Prüfung schon das Atropin, also das tropasaure Tropin, schwache, das Homatropin, also das mandelsaure Tropin, stärkere local anästhetische Wirkung. Ersetzte er jetzt in dem Homatropin die Mandelsäure durch Benzoësäure, das Spaltungsproduct des Cocaïns, stellte er also ein Benzoyltropin dar, so erhielt er in ihm ein exquisit localanästhetisches Mittel. Da nun das isolirte Ecgonin, wie auch das Tropin, sich unwirksam erwiesen, so kam er zu der Annahme, dass in dem Cocaïn die Verkuppelung mit der Benzoësäure für die Wirkung verantworlich zu machen sei. Hierauf fussend stellte er Benzoylderivate von einer Reihe anderer Körper dar, so von Morphin, Hydrocotarnin, Chinin, Cinchonin, Methyltriacetonalkamin, und alle zeigten ausgesprochene localanästhetische Wirkung. Indessen standen sie doch noch dem Cocaïn weit nach, so dass sie als concurrirendes Surrogat für dasselbe nicht empfohlen werden konnten. Auch das α-Harz des Piper methysticum scheint ein Benzoylderivat zu enthalten oder zu sein, da es bei der Nitrirung Benzoësäure und Nitrobenzoësäure gibt, so dass hierin die Brücke für die Erklärung gegeben sein kann.

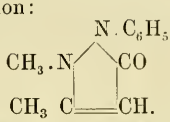
Ich möchte zur Stütze für die Filehne'sche Anschauung noch Folgendes anführen: Das Furfurol, der Aldehyd der Brenzschleimsäure, $\begin{matrix} CH = CH \\ | \quad\quad > O \\ CH = C.COH \end{matrix}$, zeigt in chemischer Beziehung und auch in seinem ganzen Verhalten im thierischen Organismus die grössten Analogien mit dem Benzaldehyd, und auch das Furfurol zeigt merkwürdiger Weise am Auge eine ganz ausgesprochene local-anästhetische Wirkung, so dass auch diese Beobachtung dafür zu sprechen scheint, dass die Benzoyl- oder ähnliche Gruppen zu dieser Eigenschaft in naher Beziehung stehen.

Die letzte Gruppe, die ich noch zu besprechen habe, ist die der Antipyretica. Wir können hier allerdings von vorneherein nicht erwarten, alle Fiebermittel unter einen und denselben Gesichtspunkt zu bringen, denn da Fieber durch sehr verschiedene Ursachen erzeugt werden und auf sehr verschiedene Weise im Körper entstehen kann, z. B. durch Beeinflussung der Wärmebildung, der Wärmeabgabe und des nervösen temperaturregulirenden Apparates, worauf ich hier nicht näher eingehen kann, so ist es auch klar, dass es verschiedene Gruppen von Fiebermitteln geben kann, die chemisch unter einander nichts Gemeinsames haben. Und dem ist auch in der That so, wie ein Blick auf die Zusammensetzung des Chinins, Antipyrins und Acetanilids zeigt. Indessen hat es sich doch im Laufe der letzten Jahre und im Verfolg zahlreicher Untersuchungen herausgestellt, dass für sehr viele Antipyretica gemeinsame Momente vom chemischen Standpunkt zu finden sind, nach deren Kenntnis man schon mit bestem Erfolge neue Fiebermittel dargestellt hat. Ich will im Folgenden einen kurzen Abriss dieser Bestrebungen geben.

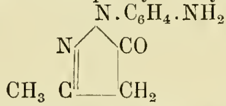
Während bis zum Jahre 1875 das Chinin das einzige allgemeine Fiebermittel gewesen ist, ist in den letzten 20 Jahren eine grosse Reihe von zum Theil sehr wirksamen Antipyretica entdeckt worden. Den Reigen eröffnete die Salicylsäure, d. i. o-Oxybenzoësäure, die indess nur in grossen Dosen die Temperatur herabsetzt, welche zugleich unangenehme Nebenwirkungen haben. Auch einige andere aromatische Verbindungen, wie Benzoësäure, Anissäure, Kresotinsäure, Thymol, erwiesen sich zwar wirksam, besassen aber keine besonderen Vorzüge, konnten sogar, wie das Thymol, durch Erzeugung von Collaps gefährlich wirken. Im Jahre 1880 und 1881 gaben dann Deplats und Lichtheim an, dass Phenol in Dosen von 0·5 *g* hohe Temperaturen prompt herabsetzt, indessen erfolgt dabei der Abfall plötzlich und der Wiederanstieg unter starkem Frost, auch ist es zu giftig. Die dann empfohlenen 3 Dioxybenzole zeigten zwar auch ganz gute antipyretische Wirkungen, mussten aber gleichfalls wegen ihrer, wenn auch etwas geringeren Giftigkeit und der unangenehmen Nebenwirkungen bald verlassen werden.

Mehr Methode kam dann in die Suche nach brauchbaren Fiebermitteln, als man anfing, von der allerdings später als irrthümlich erwiesenen Ansicht ausgehend, dass im Chinin ein hydrirter Chinolinkern stecke, das Chinolin und Derivate desselben zu versuchen. Diese Versuche sind jedoch alle als fehlgeschlagen anzusehen, denn sowohl das Chinolin selbst, als auch das Kairin, d. i. salzsaures Oxychinolinäthylhydrür, und das etwas später empfohlene Thallin, der Methyläther des Tetrahydroparaoxychinolins, mussten wegen ihrer giftigen Nebenwirkungen bald wieder aufgegeben werden.

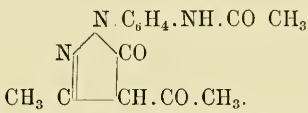
Ein grosser Fortschritt ist dann mit der im Jahre 1884 erfolgten Entdeckung und Einführung des Antipyrins zu verzeichnen. Dasselbe verdankt seine Entstehung der Einwirkung von Acetessigester auf Phenylhydrazin unter Abspaltung von Alkohol und Wasser und nachherigen Methylirung des Reactionsproductes, und ist als ein Derivat des Pyrazols aufzufassen von folgender Constitution:



Es hat bis heute noch seinen Rang als gutes Antipyreticum und ausgezeichnetes Antineuralgicum behauptet. Vor Kurzem hat man in den Phenylrest des Pyrazolons noch eine Amidogruppe eingeführt, also ein Amidophenylmethylpyrazolon dargestellt



und dieses noch acetylirt; es soll dadurch ein gleichfalls antipyretisch wirkendes Diacetylproduct entstehen:



Der ausserordentliche Erfolg des Antipyrins lässt es begreiflich erscheinen, dass man noch andere Phenylhydrazinderivate als Fiebermittel zu verwerthen trachtete, so das Acetylphenylhydrazin oder Pyrodin, $C_6H_5 . NH . NH . CO . CH_3$, und ein Condensationsproduct des Phenylhydrazins mit der Laevulinsäure, einer β-Acetopropionsäure, $C_6H_5 . NH — N = C\!<\!\begin{smallmatrix}CH_3\\ CH_2 . CH_2 . COOH\end{smallmatrix}$, die jedoch beide sich nicht behaupten konnten. Uebrigens sind alle einfacheren Phenylhydrazinderivate schon aus dem Grunde ungeeignet, weil sie stark reduciren, die Blutkörperchen auflösen und Methaemoglobin erzeugen, also stark giftig sind.

Wohl den bedeutendsten Wendepunkt in der Geschichte der neueren Antipyretica bildet die Einführung des Acetanilids oder Antifebrins, $C_6H_5 . NH . CO . CH_3$, welches der Ausgangspunkt einer grossen Reihe brauchbarer Fiebermittel geworden ist. Es wird in gleicher Weise, wie seine Muttersubstanz Anilin, im Organismus zu p-Amidophenol, $C_6H_4\!<\!\begin{smallmatrix}OH & (1)\\ NH_2 & (4)\end{smallmatrix}$, oxydirt und mit Schwefelsäure, resp. Glycuronsäure gepaart ausgeschieden. Auch das Anilin erwies sich bei daraufgerichteter Prüfung als fieberwidrig, nur ist es zu giftig. Da das Antifebrin immer noch gewisse unangenehme Nebenwirkungen zeigte, die seine Anwendung unter Umständen gefährlich werden liessen, so suchte man sehr bald nach brauchbaren Ersatzmitteln. Verschiedene andere Säureanilide, wie Benzanilid, Salicylanilid, Chinanilid und Formanilid zeigten gleichfalls deutliche antifebrile Wirkung, nur war dieselbe verhältnissmässig zu schwach, so dass die Praxis sie bald verwarf. Eine erhebliche Abschwächung der antifebrilen Eigenschaften erlitt das Acetanilid durch Anlagerung der CH_3-Gruppe an den N, das Methylacetanilid oder Exalgin wirkt zwar noch besser antineuralgisch, als das Acetanilid, beeinflusst aber die Temperatur nur noch unerheblich. Von noch grösserem Einfluss war die Einführung einer Säuregruppe in das Acetanilid; die Acetanilidoessigsäure wirkt weder antineuralgisch, noch antifebril. Wahrscheinlich sind alle diese Substanzen durch zu grosse Beständigkeit im Organismus ausgezeichnet, so dass die Abspaltung der auf die Temperatur einwirkenden Atomgruppen nicht schnell genug und nicht in dem erforderlichen Umfange zu Stande kommt.

Die Aussicht, dem Acetanilid ähnliche, aber noch besser wirkende Fiebermittel zu gewinnen, wurde sehr bald durch die Darstellung des Phenacetins d. i. Acetphenetidin oder Oxaethylacetanilid, $C_6H_4 < \begin{matrix} O \,.\, C_2H_5 & (1) \\ NH \,.\, CO \,.\, CH_3 & (4) \end{matrix}$, verwirklicht. Dasselbe ist ein ausgezeichnetes Antipyreticum und Antineuralgicum und besitzt fast gar keine schädlichen Nebenwirkungen, welche merkwürdiger Weise dem ihm nahe verwandten Methacetin, $C_6H_4 < \begin{matrix} O \,.\, CH_3 \\ NH \,.\, CO \,.\, CH_3 \end{matrix}$, in hohem Masse anhaften, wahrscheinlich weil dieses leichter löslich ist und daher schneller und intensiver zur Wirkung kommen kann. Von höheren Homologen des Phenacetins sollen das Oxypropyl-, Oxyisopropyl- und Oxyamylacetanilid gute Eigenschaften besitzen, doch stehen nähere Angaben darüber noch aus.

Man hätte nun glauben sollen, die bisher dargestellten Antipyretica genügten allen Zwecken, allein man gab sich noch nicht zufrieden: das Phenacetin ist schwer löslich und man versuchte daher, leicht lösliche Producte aus ihm herzustellen, in der Erwartung, dass diese noch besser wirken würden. Die Resultate waren jedoch fast vollständig negativ. Einführung einer Carboxyl- oder Sulfogruppe in den Benzolring lieferte unwirksame Producte, das Gleiche hatte die Einschiebung einer Säuregruppe in den Acetylrest zur Folge. Auch die Einführung anderer, sauerstoffhaltiger Gruppen, selbst wenn diese keine saueren Eigenschaften besitzen, hebt die antithermische Wirkung auf, z. B. erwies sich das Acetyl-p-Amidoacetophenon als unwirksam. Einen besseren Erfolg ergab nur die zum selben Zwecke versuchte Einführung der salzbildenden Amidogruppe in den Acetylrest, das so gewonnene Phenocoll, $C_6H_4 < \begin{matrix} O \,.\, C_2H_5 & (1) \\ NH \,.\, CO \,.\, CH_2 \,.\, NH_2 & (4) \end{matrix}$, zeichnete sich in Form seines salzsauren Salzes durch gute Eigenschaften aus, so dass demnach durch Einführung einer basischen Gruppe die Wirkung des Phenacetins nicht verloren geht. Schliesslich suchte man auch im Phenacetin die Acetylgruppe durch die Benzoyl-, Salicyl- oder Anisylgruppe zu ersetzen, erhielt aber, analog den beim Acetanilid gemachten Erfahrungen nur schwächer wirksame Verbindungen.

Suchen wir jetzt einen Ueberblick über die ganze Reihe dieser Fiebermittel zu gewinnen, so sehen wir, dass die ihnen oder ihren Ausscheidungsproducten gemeinsame Muttersubstanz das p-Amidophenol ist, so dass wir mit höchster Wahrscheinlichkeit dieses als den Träger der antithermischen und antineuralgischen Eigenschaften ansprechen dürfen. Es ist dadurch ausgezeichnet, dass es sowohl eine OH- wie eine NH_2-Gruppe besitzt, während die ihm chemisch nahestehenden, aber viel giftigeren Substanzen Phenol, Hydrochinon, Anilin und Phenylendiamin, die sich als Ausgangsmittel für die Darstellung von Antipyretica als viel weniger geeignet erwiesen, entweder nur eine oder 2 gleiche dieser Gruppen besitzen. Allerdings ist das freie Amidophenol auch noch zu giftig, um direct als Fiebermittel Verwendung zu finden; auch eine Abschwächung der unangenehmen Nebenwirkungen durch Einführung von Säureresten in die Amido- und Hydroxylgruppe genügte noch nicht, allen auf solche Weise dargestellten Mitteln war das Phenacetin weit überlegen, bei dem die OH-Gruppe äthylirt und gleichzeitig ein H der NH_2-Gruppe acetylirt ist: dieses scheint das Wesentliche zu sein.

Davon ausgehend hat v. Mering vor Kurzem noch 2 Mittel dargestellt, die den theoretisch an sie gestellten Erwartungen vollauf zu entsprechen scheinen. Er benutzte als Ausgangspunkt das schon früher einmal unter dem Namen Euphorin empfohlene, aber als unbrauchbar bald verlassene Phenylurethan, $CO < \begin{matrix} NH \,.\, C_6H_5 \\ O \,.\, C_2H_5 \end{matrix}$. Zunächst führte er die Hydroxylgruppe in den Phenylrest ein, indessen war dieses p-Oxyphenylurethan, $CO < \begin{matrix} NH \,.\, C_6H_4 \,.\, OH \\ O \,.\, C_2H_5 \end{matrix}$

noch zu giftig, dagegen ergab die Einführung der Acetylgruppe in letzteres ein vorzügliches Antineuralgicum, das er unter dem Namen Neurodin sehr warm empfiehlt. Dasselbe ist also Acetyl-p-oxyphenylcarbaminsäureäthylester, $CO < {NH.C_6H_4.O.CO.CH_3, \atop O.C_2H_5}$ und besitzt, wie das Phenacetin, eine Oxaethyl- und eine Acetylgruppe.

Ersetzte er dagegen in dem p-Oxyphenylurethan den Hydroxylwasserstoff durch die Aethylgruppe und wurde dieses Product, welches sich als noch nicht ganz frei von störenden Nebenwirkungen erwies, noch acetylirt, so dass also ein Acetyl-Aethoxyphenylcarbaminsäureäthylester entstand, dem er den Namen Thermodin gab, und bei dem die Analogie mit dem Phenacetin noch mehr in die Augen springt,

$$CO < {O\ C_2H_5 \atop N < {CO.CH_3 \atop C_6H_4.O.C_2H_5}} \qquad {H \atop } \searrow N < {CO.CH_3 \atop C_6H_4\ O.C_2H_3},$$

Thermodin — Phenacetin

so erhielt er in ihm ein äusserst geeignetes Antipyreticum, das vielleicht das brauchbarste aller bisher dargestellten Amidophenolderivate sein dürfte.

Dass übrigens die Aethoxygruppe nicht immer den günstigen Einfluss ausübt, wie wir es beim Phenacetin und einer Reihe anderer Fiebermittel gesehen haben, zeigt ganz eclatant folgendes Beispiel: man hat in den Benzolrest des Antipyrins in p-Stellung die Aethoxygruppe eingeführt, also ein Aethoxyphenyldimethylpyrazolon dargestellt, Paraantipyrin genannt. Gegen alle Erwartung wurde aber die Wirkung nicht abgeschwächt und milder, sondern es entstand im Gegentheil ein stark giftiger Körper. Auch dieses Beispiel zeigt also, dass eine Abänderung der Wirkung gewisser Arzneimittel durch Einführung bestimmter Gruppen nicht immer durch diese allein bedingt wird, sondern dass auch die veränderten Löslichkeitsverhältnisse und die schnellere oder langsamere Absorption durch den Organismus, ferner aber auch die durch die Anlagerung von Atomgruppen eventuell in andere Bahnen gelenkte Spaltung im Thierkörper wohl zu berücksichtigen sind. Alle diese Einzelheiten bedingen im gegebenen Falle den therapeutischen Effect eines Mittels.

Die vorstehenden Betrachtungen zeigen wohl zur Genüge, dass der Weg, den man in den letzten Jahren zur Erforschung der Beziehungen zwischen der Wirkung von Arzneimitteln und ihrer chemischen Constitution beschritten hat, ein aussichtsvoller und nicht bloss theoretisch interessanter, sondern auch praktisch von der grössten Bedeutung ist; allerdings dürfen wir uns aber nicht verhehlen, dass wir noch kaum über den Anfang dieser Bestrebungen hinausgelangt sind.

RUDOLF COHN.

Chemische Diagnostik. Die ausserordentlich mächtige Entwicklung unserer biochemischen Kenntnisse in den letzten Jahrzehnten haben für die Erkennung und Beurtheilung unserer Krankheitszustände so vielseitige Fortschritte mit sich gebracht, das heutzutage geradezu das System der Kranken-Untersuchung einer Aenderung unterzogen worden ist.

Die Diagnostik auf Grund des physikalischen Befundes, durch lange Zeit fast die ausschliessliche wissenschaftliche Untersuchungs-Methode, hat, wiewohl bis zum äussersten vollendet und gefertigt, nicht ausreichende Resultate erzielt und zu deren Erweiterung benützt die Diagnostik, keineswegs auf die physikalischen Befunde verzichtend, sondern dieselben zu Grunde legend, die Erkenntnisse, die die chemische Untersuchung des Organismus und dessen Producte gewährt.

Eine Ammoniak- oder Aciditäts-Bestimmung kann uns das Herannahen schwerer Gefahren rechtzeitig erkennen lassen, ein Nachweis von Aceton oder Pepton kann die Diagnose auf die richtige Bahn lenken und durch frühzeitige Eingriffe mühelos Krankheiten zum Coupiren bringen, die mangels einer frühzeitigen Diagnose leicht Todesgefahren mit sich bringen.

Nicht aus idealem, wissenschaftlichen Interesse, sondern, weil es im Interesse der Erkennung der Krankheit und somit im Interesse des Patienten liegt, kann sich die Untersuchung des Arztes nicht mehr lediglich auf den

Nachweis von Zucker und Eiweiss beschränken, sondern muss in eingehender Untersuchung, der steten Entwicklung unserer Kenntnisse entsprechend, eine etwaige Stoffwechsel-Störung klarzustellen suchen.

Die Objecte, die unserer Untersuchung gewöhnlich zugänglich sind, sind das Blut, die serösen Trans- und Exsudate, der Magen-Inhalt und der Urin.

Beim **Blute** handelt es sich zumeist um die Bestimmung des specifischen Gewichtes, der Alkalinität sowie des Blutfarbstoffes.

Die Untersuchungen Hammerschlag's haben gezeigt, dass die Kenntnis des specifischen Gewichtes des Blutes bei Zuständen, die mit Oedemen einhergehen, uns ein wichtiges diagnostisches Mittel an die Hand geben dafür, ob die Ursache dieser Oedeme im Herzen oder in der Niere zu suchen sei. Bei Stauungs-Erscheinungen finden wir trotz stärkster Oedeme normales specifisches Gewicht, bei Nephritis stark herabgesetzte Werthe.

Nicht minder wichtig ist diese Kenntnis in Fällen von Anämie, da, wie aus den zahlreichen diesbezüglichen Untersuchungen mit Uebereinstimmung hervorgeht, sich bei Chlorose normale Verhältnisse finden, während bei carcinomatöser, nephritischer oder überhaupt kachectischer Anämie der Alkalescenzgrad herabgesetzt ist.

Die Untersuchung des Blutfarbstoffes klärt uns endlich vollkommen darüber auf, ob eine Anämie auf Abnahme des Blutfarbstoffes in der normalen Blutmenge (Chlorose) oder lediglich auf Verringerung der Blutmenge (z. B. Tuberkulose) beruht.

Bei der Untersuchung der **serösen Flüssigkeiten** beschränkt sich das Interesse vorläufig auf specifisches Gewicht und Eiweissgehalt, weil die Kenntnis derselben häufig uns darüber orientirt, ob wir es mit einem Transsudat oder Exsudat zu thun haben.

Es kann zwar keine scharfe Grenze zwischen Transsudaten und Exsudaten in dieser Beziehung gezogen werden, da auch die Art der Entstehung (Pleura oder Peritoneum etc.) von Einfluss auf specifisches Gewicht und Eiweissgehalt ist, allein immerhin lässt sich eine untere Grenze fixiren, unter welche die Exsudate und eine obere, über welche die Transsudate nicht hinausgehen. Bei Exsudaten ist das specifische Gewicht stets höher als 1·018, der Eiweissgehalt höher als 4%; bei Transsudaten ist das specifische Gewicht niedriger als 1·015, der Eiweissgehalt niedriger als 2·5%. Findet sich aber z. B. in der Peritonealhöhle eine Flüssigkeit, deren specifisches Gewicht höher als 1·018 oder deren Eiweissgehalt höher als 4% ist, dann handelt es sich bestimmt um Peritonitis. Ist das specifische Gewicht niedriger als 1·015, der Eiweissgehalt niedriger als 2·5%, dann besteht einfacher Ascites.

Die Untersuchung des **Magen-Inhalts** bezieht sich vor allem darauf, ob der Magen im nüchternen Zustande leer ist, ob eine Probe-Mahlzeit nach der nöthigen Zeit (3—4 Stunden) in voller Verdauung sich befindet und ob dieselbe nach 6—10 Stunden vollkommen verdaut ist.

Die chemische Untersuchung erstreckt sich auf den Nachweis, respective die Bestimmung der Salzsäure, organischer Säuren, der Fermente und des Mucins.

Beim Vorhandensein aller Factoren, aber geschwächter Function derselben und besonderem Reichthum an Mucin werden wir an Gastritis chronica denken; das Vorhandensein grosser Mengen organischer, durch Gährung entstandener Säuren, sowie von in Gährung begriffenen Ingestis spricht für Delatation.

Finden wir im Mageninhalte weder Salzsäure noch Fermente, so deutet dies auf Atrophie der Magenschleimhaut.

Mangel an Salzsäure und Fermenten bei Vorhandensein der Muttersubstanzen der Fermente ist dagegen ein Befund, der sich häufig bei Carcinoma ventriculi findet und umso mehr Bedeutung beansprucht, wenn sich (Boas) bei lediglicher Einfuhr von Kohlehydraten reichlich Milchsäure in der Magenspülflüssigkeit nachweisen lässt.

Reichthum an freier oder locker (an Eiweiss) gebundener Salzsäure spricht sehr zu Gunsten der Diagnose ulcus rotundum ventriculi.

Die Untersuchung der **Faeces** richtet sich auf die Reaction, auf quantitative Aenderungen der normalen Bestandtheile, auf das Auftreten pathologischer Stoffe, z. B. Albumen, Blutfarbstoff, Zellenfarbstoff, Harnstoff etc. (Vergl. den Artikel Faeces).

Die saure Reaction ist ein Zeichen abnormer saurer Gährungen, die häufig, wenn auch nicht immer die Enteritis begleiten.

Von den Aenderungen der normalen Bestandtheile ist vor allem Vermehrung des Mucingehaltes, ebenfalls als Zeichen des Catarrhes der Schleimhaut zu berücksichtigen.

Tritt neben demselben auch Albumin in so grosser Menge auf, dass der fäcale Charakter verloren geht und der Stuhl das Aussehen eines in mehr minder grosser

Fäulnis begriffenen Transsudates oder (bei Blutbeimischung) Exsudates gewinnt, so müssen wir an Dysenterie denken.

Reichliches Vorkommen an Fett, insbesonders geringe Spaltung des Fettes, eventuell von Amylum, wird uns aufmerksam machen, an eine Erkrankung der Leber respective des Pankreas zu denken.

Von pathologischen Beimengungen wird uns der Zellenfarbstoff ein Beweis für eine äusserst rasche Passage des Dünndarminhaltes durch den Dickdarm sein.

Der Nachweis von Harnstoff wird uns in manchen Fällen darüber Klarheit bringen können, ob es sich um einen urämischen Zustand handelt.

Das allerwichtigste Objekt der chemischen Untersuchung für diagnostische Zwecke bietet aber der Harn, daher die Untersuchung desselben hier besonders besprochen werden soll.

Chemische Diagnostik des Harnes. Die Verwertung der Harn-Untersuchung zu diagnostischen Zwecken stellt heutzutage, in verständnisvoller Weise verwendet, einen der wichtigsten Behelfe zur Erkennung der Krankheiten dar, wenn sie auch noch von mancher Seite ebenso ungerecht unterschätzt wird, wie sie von anderer Seite als Sport übertrieben wird.

Die Deutung des Harn-Befundes soll vor allem nur die Vervollständigung des sonstigen klinischen Befundes bilden und sie kann bei unseren heutigen Kenntnissen nur im Zusammenhang mit dem klinischen Befunde zu verwendbaren Resultaten führen.

Zur Erzielung solcher Resultate ist nothwendig, dass der Urin einer in ihrer Dauer bekannten und mit normalen Zahlen vergleichbaren Zeitperiode entstammt und dass die Einfuhr in Nahrung und Getränk bekannt ist. Nachdem die Schlüsse der Diagnostik sich im Wesentlichen auf die quantitativen Verhältnisse im Urin stützen, diese aber sehr bedeutend von der Einfuhr der Nahrungs-Mittel abhängen, ist ersichtlich, dass eine Nichtbeachtung dieser Verhältnisse zu groben Täuschungen führen kann.

Im Nachfolgenden ist die Beachtung dieser Verhältnisse wie begreiflich, stets vorausgesetzt. Mit Rücksicht auf die Abhängigkeit der chemischen Diagnostik von dem klinischen Befunde scheint es wohl berechtigt, dieselbe, statt in gewöhnlicher Weise nach den einzelnen Harnbestandtheilen, vielmehr an der Hand einiger klinischer Schemata zu betrachten.

Sehr häufig handelt es sich um Fälle, die etwa folgenden Status bieten:

Hohes, continuirliches Fieber mit leichten Remissionen — sagen wir seit einigen Tagen —; Patient in schlechtem Ernährungszustande zeigt grosse Prostration.

Sensorium benommen, leichte Delirien, am Herzen nichts Auffälliges, über den Lungen, Erscheinungen eines diffusen Catarrhes; die Deutung der Auscultationsphaenomene, sowie die Auscultation überhaupt erschwert; der Patient stöhnt; starke Dyspnoe. Kein Sputum, Milz vergrössert, keine Roseola, keine Petechien, keinen Stuhl, Fieber-Diät.

Wir stehen also vor einem Krankheitsbilde, bei dem wir diagnostisch an eine ganze Reihe von Krankheiten zu denken haben.

Wir können ebenso mit einem Typhus, wie mit einer floriden Tuberculose zu thun haben, mit Meningitis tuberculosa oder suppurativa mit Catarrh der Lungen, mit einer central beginnenden Pneumonie, mit einer Pyämie oder Osteomyelitis und, — wir wollen die Endocarditis als klinisch ausgeschlossen ansehen — mit Ptomainvergiftung (Autointoxication). Beginnen wir mit dem leichtesten.

Finden wir reichliche Mengen Aceton und erhöhte Aetherschwefelsäuren ohne positive Diazo-Reaction, ohne Pepton, so spricht dies zu Gunsten einer Autointoxication; wir werden Calomel geben und an der Beseitigung des Leidens unsere Diagnose bestätigt finden.

Finden wir aber reichlich Pepton, so werden wir dies auf das Vorhandensein eines Abscesses, respective einer pyämischen Erkrankung beziehen. umsomehr, wenn die Diazo-Reaction negativ ist und die Indican-Menge nicht wesentlich vermehrt erscheint, die Erkrankung, wie häufig mit Polyurie einhergeht und Phosphorsäure nicht vermehrt ist, also kein Grund für die Annahme einer Meningitis vorhanden ist.

Finden wir die Diazo-Reaction vorhanden, dann werden wir vornehmlich an Typhus oder floride Tuberculose denken. Die Differential-Diagnose zwischen beiden wird uns durch das Verhältnis zwischen Indoxyl- und Diazo-Reaction sowie das Verhalten der Erdphosphate indicirt. Tritt die Indoxyl-Reaction gegenüber der Diazo-Reaction an Menge zurück und sind die Erdphosphate gegenüber den Alkaliphosphaten vermindert, so entspricht dies den Verhältnissen, die man bei Typhus findet. Ueberwiegt aber die Indoxyl-Reaction über die Diazo-Reaction und sind die Erdphosphate gegenüber den Alkaliphosphaten relativ vermehrt, dann werden wir mit mehr Berechtigung Tuberculose als Grunderkrankung annehmen.

In beiden Fällen darf aber die Phosphorsäure-Menge nicht relativ grösser als die Stickstoff-Menge sein. Ist dies der Fall, dann muss dies unsere Aufmerksamkeit auf das Centralnervensystem oder Knochensystem lenken: Meningitis oder Osteomyelitis.

Zwischen Meningitis tuberculosa und purulenta wird der Peptongehalt ausschlaggebend sein: Ist Pepton reichlich vorhanden, werden wir eine purulente Meningitis diagnosticiren dürfen; ist Pepton nicht vorhanden, oder nur in geringer Menge, dann eine tuberculöse.

An Osteomyelitis werden wir denken, wenn bei erhöhter Gesammtphosphorsäure insbesonders Kalkphosphat erhöht ist, während Magnesiumphosphat an Menge hinter dem Kalksphosphat zurückbleibt. Wir werden in solchen Fällen auch auf geringen Zuckergehalt untersuchen.

Bei Cerebrospinal-Meningitis und bei Hydrocephalus acutus finden wir Zucker im Urin.

Wenn nun aber keines der erwähnten Verhältnisse zutrifft, dann bleibt uns zur Erklärung des Zustandes nur die Annahme einer central beginnenden Pneumonie übrig. Völliges Verschwinden der Chloride und der Kalksalze werden uns in der Diagnose sicher machen.

Nehmen wir einen anderen Fall, der uns nicht minder oft entgegentritt! Blasses, schwächliches Mädchen in den 20er Jahren, schlecht entwickelt, klagt über mangelnden Appetit und Amenorrhoe.

Liegt einfache Chlorose vor oder eine kachectische Anämie, also Leukämie, Pseudoleukämie, perniciöse Anämie, Nephritis, Tuberculose, Carcinom?

Die Nephritis ist durch die Untersuchung des Eiweissgehaltes und des Sedimentes leicht zu diagnosticiren oder auszuschliessen.

Für eine einfache Chlorose werden wir uns entscheiden, wenn der Urin nicht nur blass ist, sondern auch farbstoffarm ist, Urobilin nicht vermehrt ist, der Stickstoffgehalt subnormale Zahlen aufweist und dabei die Stickstoff-Ausfuhr die Stickstoff-Einfuhr nicht wesentlich übertrifft.

Finden wir aber bei einer schweren Anämie reichlich Urobilin oder Urobilinogen, dann werden wir eine kachectische Ursache annehmen, denn das Urobilin können wir mangels einer Lebererkrankung und bei Abwesenheit schwerer Darm-Processe nur auf Zerstörung rother Blutkörperchen beziehen.

Ist die Stickstoff-Ausfuhr dabei erhöht und wird dabei mehr Phosphorsäure ausgeführt, als diesem Stickstoff entspricht, dann deutet dies auf perniciöse Anämie; finden wir die Harnsäure und Schwefelsäure auffallend gesteigert, so werden wir dies bei einem etwa zweifelhaften Blutbefunde zur Stütze der Diagnose Leukämie verwenden, insbesonders, wenn mehr Kalium ausgeführt wird, als der Phosphorsäure entspricht; der Leukämiker verliert nämlich mit seinen Muskeln Phosphorsäure und Kali; er häuft aber in seinen Tumoren und in den weissen Blutkörperchen besonders viel Phosphor an und so kommt es zu einem Missverhältnis zwischen beiden.

Für Tuberculose werden wir stimmen müssen, wenn wir bei erhöhter Stickstoff-Ausfuhr, nicht die Gesammtphosphorsäure, wohl aber die Erdphos-

phate wesentlich erhöht finden und viel Indoxyl und Aetherschwefelsäure ausgeschieden wird.

Wie wir uns gegenüber der Annahme eines Carcinoms Rath schaffen mag uns ein nächster Fall zeigen, bei dem diese Diagnose besonders nahe liegt.

Der betreffende Mann hat schon vor Jahren Haematemesis gehabt; in letzter Zeit hat er mehrere Anfälle durchgemacht und sieht sehr blass und verfallen aus.

Bei der Untersuchung findet man Schmerz und Resistenz in der Pylorusgegend, die Palpation ist durch einen mässigen Erguss ins Bauchfell erschwert. Potus wird zugegeben.

Hat der Mann ein Ulcus oder Carcinom ventriculi, Cirrhose oder Pancreatitis?

Bezüglich einer Cirrhose werden wir berücksichtigen, ob viel Ammoniak und viel Urobilin gegenüber Harnstoff vorhanden ist. Ist dies nicht der Fall, dann werden wir vor der Frage stehen: Ulcus oder Carcinoma ventriculi.

Da werden wir zunächst die Farbe des Urines berücksichtigen. Ein besonders blasser, kaum urobilinhältiger Urin spricht gegen Carcinom.

Von grosser Wichtigkeit wird uns die Reaction des Harns und deren Verhalten gegenüber Alkalien-Einfuhr sein. Im Gegensatz zu der meistens neutralen oder schwach alkalischen Reaction des Harns bei Ulcus ventriculi, begegnen wir bei Carcinom ventriculi stets einem sauren, ja meistens stark saurem Harn. Und während der Harn bei Ulcus nach Einführung von 6 bis 10 *g* Natrium bicarbonicum pro die schon im Laufe des ersten Tages alkalisch wird, widersteht der Harn bei Carcinoma ventriculi einer solchen Alkalisirung 2—3 Tage. Ausserdem werden wir bei Ulcus ventriculi im Gegensatz zu Carcinoma ventriculi nur geringe Mengen von Indoxyl im Harne nachweisen können.

Sehr werthvoll kann die Harn-Untersuchung in Fällen werden, wo Ascites, Anasarca mit Dyspnoe besteht, das Herz vergrössert ist, der 2. Pulmonalton accentuirt ist und ein Stauungsharn producirt wird.

Es sind dies Fälle, wo es von therapeutischem Interesse sein kann, ob wir es hauptsächlich mit einem Herz- oder mit einem Nierenleiden zu thun haben. In dem einen Falle werden wir vielleicht Digitalis oder Opium, in dem anderen Falle Pilocarpin oder heisse Bäder anwenden. Als Anhaltspunkt in dieser Beziehung kann nur der Gehalt an Farbstoff und anorganischen Salzen dienen. Beides finden wir bei Nephritis in relativer Verminderung; speciell vermindert sind die Phosphate.

Ebenso können wir die Differentialdiagnose stellen wenn es sich in einem Falle mit Ascites und Oedem — der Ascites ist früher aufgetreten — darum handelt, ob Cirrhose oder Concretio pericardii dem Leiden zu Grunde liege. Eine systolische Einziehung ist nicht zu beobachten; trotzdem könnte Concretio vorliegen und chronische Entzündung des Peritoneums mit Erguss vorhanden sein.

Die Urin-Analysen können uns vollkommene Klarheit gewähren.

Bei Cirrhose ist Ammoniak und meistens auch Harnsäure gegenüber dem absolut erniedrigten Harnstoff vermehrt undman findet bei Einfuhr von Natrium lacticum verhältnismässig abnorm grosse Mengen von Milchsäure im Urin.

Bei Concretio sind normale Relationen zwischen Harnstoff, Ammoniak und Harnsäure vorhanden und es finden sich lediglich die Verhältnisse eines concentrirten Urines.

Auch bei Icterus kann die chemische Untersuchung uns einen wichtigen differentialdiagnostischen Dienst leisten, indem sie uns eine Unterscheidung zwischen acuter, gelber Leber-Atrophie und Phosphor-Vergiftung gestattet. Bei ersterer Krankheit findet sich excessive Harnstoff-Verminderung, bei letzterer excessive Harnstoff-Vermehrung.

Unter den nervösen Erkrankungen können chemisch kaum zwei andere so distinct auseinandergehalten werden, wie Epilepsie und Hysterie zur Zeit des Anfalles.

Gilles de la Tourette hat darauf hingewiesen, dass bei Hysterie die festen Bestandtheile, Harnstoft urd Phosphate im Urine vermindert sind und dass das Verhältnis zwischen der Phosphorsäure der Erden und Alkalien, welches normal 1:3 beträgt, auf 1:2 bis 1:1 sinkt.

. Bei epileptischen Anfällen dagegen ist der Urin concentrirt, äusserst harnsäurereich und das Verhältnis der Phosphate normal.

In anderen Fällen, wo die verschiedensten, oft auch schwersten, neurasthenischen Beschwerden vorliegen, wird nur die Urin-Untersuchung wichtige Aufschlüsse geben können.

Das Verhältnis von Harnstoff zu Chlornatrium kann uns rasch darüber orientiren, ob die Ernährung genügend ist oder nicht. Ist dieses Verhältnis nicht grösser als 2:1, entspricht es also dem Verhältnis, wie es bei normaler Ernährung zu finden ist, dann schöpfen wir daraus die Beruhigung, dass der Organismus sein Körpereiweiss nicht angreift.

Ein hohes specifisches Gewicht kann uns aufmerksam machen, dass es mangels genügender Wassereinfuhr — wie dies im Beginne des Sommers leicht geschieht — zu Wasserverarmungen im Organismus kommt, die die Ursache der neurasthenischen Symptome bilden.

In solchen Fällen werden wir uns auch orientiren müssen, ob nicht uratische Diathese die Grundlage der Neurasthenie bildet. Wie ZERNER gezeigt hat, genügt es hierzu, das Verhältnis des neutralen Alkaliphosphates zur Harnsäure zu bestimmen. Kommt mehr als 0·4 *g* Harnsäure auf 1 *g* in neutraler Form vorhandenen P_2O_5, so ist der Urin nicht im Stande die Harnsäure in Lösung zu erhalten. Der Urin zeigt die Neigung, ein Harnsäure-Sediment zu bilden, auch ohne concentrirt zu sein, — uratische Diathese, wenn dieser Zustand chronisch ist.

Auch für chirurgische Fragen kann die chemische Untersuchung von Werth sein. Bei Stenosen des Darmtractus können wir in der während des Tages abgesonderten Harn-Menge, sowie im Indoxyl- und Scatoxyl-Gehalte des Harnes Anhaltspunkte für die Localisation der Stenose finden.

Je höher oben, d. h. dem Magen zu gelegen die Stenose ist, desto geringer ist die Wasser-Absonderung. Ist kein Scatoxyl im Urin nachzuweisen, dann kann der Dickdarm als Ort der Stenose ausgeschlossen werden.

Reichlicher Pepton-Nachweis wird uns eine eitrige Gelenksentzündung von einer fungösen trennen lassen, eventuell die Existenz eines occulten Abscesses erweisen lassen.

Die Frage, ob man es in Fällen, wo es sich um sehr geringe Zucker-Mengen im Urine handelt, mit dem Beginne eines Diabetes mellitus oder mit einer Glycosurie, auf nervöser, alimentärer etc. Basis zu thun hat, wird nicht durch verschiedene Art und Weise des Zucker-Nachweises entschieden, sondern durch die Untersuchung eines solchen Urines nach reichlicher Kohlehydrat-Kost.

Die Glycosurie auf diabetischer Basis verräth sich durch ein wesentlich stärkeres Zunehmen des Zuckergehaltes.

Von grossem Werthe kann die Untersuchung des Urines für die Prognose werden.

Im Allgemeinen lässt sich hiefür keine Richtschnur geben.

Bei fieberhaften und Stauungs-Erscheinungen gilt die Zunahme der Harn-Menge als prognostisch günstig.

Nach meinen Erfahrungen möchte ich diese Angabe einschränken.

Die Zunahme der Harn-Menge kann nur dann als günstiges Symptom aufgefasst werden, wenn dieselbe mit vermindertem specifischem Gewicht einhergeht; geht dieselbe mit hohem, specifischem Gewichte einher, dann bildet sie ein Zeichen mali ominis.

Aber auch die Vermehrung des Urines mit geringem specifischen Gewichte darf insbesonders bei schwächlichen, oder alten Personen nicht sorglos machen. In solchen Momenten und insbesonders, wenn sich die Polyurie rasch entwickelt, ist an das Herz eine grosse Aufgabe gestellt, der es nicht immer nachkommen kann und es sind mir eine Reihe solcher trau-

riger Fälle erinnerlich, wo nachdem der eigentliche Krankheitszustand überwunden war, mit einem Male das Herz zu functioniren aufhörte.

Die Beobachtung der Diurese und der Vergleich mit dem specifischen Gewichte wird uns daher eine Indication für die Leistungsfähigkeit des Herzens und den Gebrauch der Herzmittel abgeben.

Als ungünstiges Zeichen muss Schwanken der Diurese angesehen werden.

Besondere Beobachtungen hierüber liegen insbesonders von den Infections-Krankheiten, wie Masern, Scharlach, Typhus vor, wo ein solches Schwanken entweder von Recidiven oder Nachkrankheiten gefolgt ist.

Günstig dagegen ist eine stetig, aber nicht zu rasch ansteigende Diurese.

Speciell für Pneumonie haben wir einen prognostischen Anhaltspunkt in der Ausscheidung des Kalkes.

Wie bei allen fieberhaften Erkrankungen (mit Ausnahme der Phthise) ist die Kalk-Ausscheidung stark herabgesetzt und man findet bei vielen Pneumonien die Kalk-Ausscheidung gleich 0. Der Wiederbeginn der Kalk-Ausscheidung, respective dessen Vermehrung kann als günstiges Symptom dahin gedeutet werden, dass das Exsudat sich wieder zu resorbiren beginnt.

Bei der Phthise kann uns die Menge des Indoxyls und des Phenols leiten.

Je mehr, desto ungünstiger ist die Prognose.

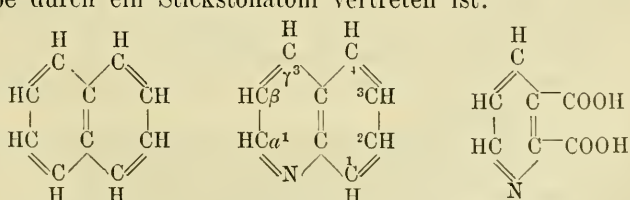
Bei Nephritis werden wir die Abnahme des Harnstoffes als ungünstig ansehen; ebenso werden wir die Zunahme des Globulins gegenüber dem Albumin nach den Angaben von Csatary als signum mali ominis ansehen.

Bei manchen Melancholien werden wir eine günstige Prognose stellen können, wenn wir im Urin Sedimente oxalsauren Kalks gefunden haben; eine verständige, vegetarische Diät wird die Oxalurie und die Melancholie zum Verschwinden bringen.

E. FREUND.

Chinolin und Chinolinderivate. Der Kohlenwasserstoff Chinolin, C_9H_7N, ist in seinem Verhalten dem Benzol, C_6H_6, ganz ähnlich und vermag wie dieses ganz analoge Derivate zu bilden. Wird der Wasserstoff durch Alkyle (Kohlenwasserstoffreste) ersetzt, so entstehen homolge Verbindungen, wie z. B. $C_9H_6(CH_3)N$, $C_9H_5(CH_3)_2N$, $C_9H_6(C_2H_5)N$ etc. aus welchen, wie bei den entsprechenden Benzolderivaten (s. d.) durch Oxydation Carbonsäuren entstehen; aus diesen Säuren kann durch Abspaltung der Carboxylgruppen COOH wieder der beständige Stammkern Chinolin erhalten werden.

Ausserdem bilden die Chinolinderivate den Benzolderivaten ähnliche Additionsproducte, indem sich bis zu acht einwerthige Atome oder Radikale anlagern können, z. B. entsteht aus Chinolin ein Hydrür $C_9H_7NH_8$, welches durch Oxydation wieder in Chinolin übergeht. Dieses dem Benzolkerne analoge Verhalten erklärt sich durch die Constitution des Chinolins, welches als Naphtalin aufgefasst werden kann, in welchem eine dreiwerthige =CH— (Methin-) Gruppe durch ein Stickstoffatom vertreten ist:



Naphtalin, $C_{10}H_8$. Chinolin, C_9H_7N. Pyridincarbonsäure.

Da das Stickstoffatom mit drei Affinitäten an Kohlenstoff gebunden ist, so sind die Chinoline als tertiäre Amine zu betrachten; sie besitzen dementsprechend den Charakter starker Basen, vereinigen sich wie Ammoniak direct

mit Säuren zu Salzen, mit Alkyljodiden direct zu den Ammoniumjodiden analogen Verbindungen.

Die meisten Alkaloïde genannten, stickstoffhaltigen, basischen Pflanzenstoffe sind Hydroderivate des Chinolins, Isochinolins und Pyridins.

Die Anzahl der Isomerien ist noch grösser als bei den Benzolderivaten, da auch die Stellung der eintretenden Gruppen zum Stickstoff in Betracht kommt. So sind vom Chinolin selbst schon zwei Verbindungen möglich und bekannt (Chinolin und Isochinolin), je nachdem das N-Atom näher oder entfernter von dem Benzolring eingetreten ist. Die substituirten Wasserstoffatome des Chinolins im Benzolring werden als: Bz. 1, 2, 3, 4 oder o-, m-, p-, a- (ana), im Pyridin-(N-haltigem) Ringe als: Py. 1, 2, 3 oder α-, β-, γ- bezeichnet.

Die Constitution des Chinolins ist durch zahlreiche synthetische Bildungsweisen festgestellt, ferner durch sein dem Naphtalin analoges Verhalten bei der Oxydation. Es bildet sich z. B. beim Leiten von Allylanilin über erhitztes Bleioxyd (analog mit Naphtalin aus Phenylbutylen):

$$C_6H_5—NH—CH_2—CH{=}CH_2 = C_6H_4 \begin{cases} CH{=}CH \\ \quad\;\; | \\ N{=}CH \end{cases} + H_4;$$

Ferner entsteht Chinolin oder seine Homologen durch Erhitzen von Anilin oder dessen Homologen mit Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure:

$$3C_3H_5(OH)_3 + C_6H_5NO_2 + 2C_6H_5NH_2 = 3\,C_9H_7N + 11\,H_2O.$$

Die Chinoline oder Chinolinbasen sind farblose in Wasser schwer lösliche, stechend riechende Flüssigkeiten von basischem Verhalten; sie finden sich neben den Pyridinen im Knochentheeröl und Steinkohlentheer, und werden leicht durch Destlillation vieler Alkaloïde (Chinin, Cinchonin, Strychnin) mit Alkalihydrat erhalten. Ferner bilden sie sich leicht aus Ortho-Amidobenzaldehyd durch Condensation mit Aldehyden oder Ketonen, z. B.

$$C_6H_4 \begin{cases} CHO \\ NH_2 \end{cases} + \begin{matrix} CHO \\ | \\ CH_3 \end{matrix} = C_6H_4 \begin{cases} CH{=}CH \\ \quad\;\; | \\ N{=}\;CH \end{cases} + 2\,H_2O.$$

Sie dienen zur Darstellung vieler wichtiger Arzneimittel und Farbstoffe. Die wichtigsten homologen Glieder sind:

Chinolin C_9H_7N und Isochinolin C_9H_7N,

Lepidin $C_{10}H_9N$ = Methylchinolin, $C_9H_6(NCH_3)$,

Cryptidin $C_{11}H_{11}N$ = Dimethylchinolin, $C_9H_5(NCH_3)_2$. etc.

Von den zahlreichen Verbindungen und Derivaten des Chinolins, welche z. Th. arzneiliche Verwendung als Antiseptica und Antipyretica gefunden haben, mögen hier folgende erwähnt werden.

Chinolinum tartaricum, $3(C_9H_7N) + 4(C_4H_6O_6)$ und

Chinolinum salicylicum, $C_9H_7N(C_6H_4.OH.COOH)$, bilden krystallinische, leicht lösliche Pulver.

Chinaldine heissen die im Pyridinkern alkylirten Chinoline.

Carbostyrile heissen diejenigen Oxychinoline $C_9H_6(OH)N$, bei denen die Hydroxylgruppen sich im Pyridinkern befinden.

Kynurensäure, $C_9H_5(OH)(COOH)N$, ist eine Oxychinolincarbonsäure und findet sich im Hundeharn.

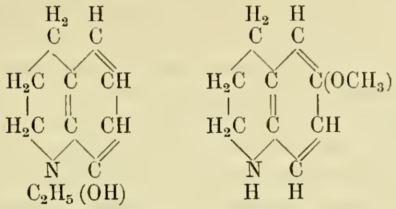
Oxychinaseptol, $C_6H_4(OH)—SO_3H + 2\,C_9H_6(OH)N$, das sog. Diaphterin, bildet gelbe, wasserlösliche Krystalle.

Jodoxychinolinsulfonsäure, bekannt als Loretin, $C_9H_4J(OH)—SO_3H$, bildet ein gelbes, krystallinisches, wasserunlösliches Pulver.

Methyltrihydrooxychinolincarbonsaures Natrium, $C_9H_4(OH)(CH_3)(COONa)(H_3)$, das sog. Thermifugin, bildet leicht lösliche Krystalle.

Oxychinolintrihydroäthyl, $C_9H_6(OH)N\ C_2H_5(H_3)$, bildet gebunden an Salzsäure das Fiebermittel Kaïrin.

Parachinolintetrahydromethoxyl, Tetrahydroparachinonanisol, Thallin, $C_9H_6(OCH_3)N(H_3)$, bildet als Sulfat das in Ph. germ. officinelle Thallinum sulfuricum, $(C_{10}H_{13}NO)_2.H_2SO_4 + H_2O$, ein gelbweisses, krystallinisches Pulver, leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich; die Lösung wird durch Ferrichlorid grün, daher der Name.



Kaïrinbase. Thallinbase.

Aethoxylbenzoylamidochinolin, $C_9H_5(O{\cdot}C_2H_5)(NH{\cdot}C_6H_5{\cdot}CO)N$, ist das Antipyreticum Analgen, bildet farblose, wasserunlösliche Krystalle.

Berberin, Papaverin, Narkotin, Morphin, Hydrastin, Codeïn, (siehe Alkaloïde) sind complicirte Derivate des Isochinolins.

Chinin, Chinidin, Cinchonin, Cinchonidin, Strychnin, Brucin (siehe Alkaloïde) sind complicirte Derivate des Chinolins. C. ARNOLD.

Chlor. Atomgewicht 35·4 = Cl. Das Chlor bildet mit den Elementen Brom, Jod und Fluor zusammen die Gruppe der sogenannten Salzbildner oder Halogene, welche in ihren wichtigsten Verbindungen als einwerthige Elemente auftreten.

Vorkommen. Nur in Verbindung mit gewissen Metallen; namentlich mit Natrium als Kochsalz (Seesalz, Steinsalz) in grösster Menge, ferner noch in bedeutender Menge mit Kalium und Magnesium namentlich in den Stassfurter Abraumsalzen.

Darstellung. 1. Durch Erhitzen von Chlorwasserstoffsäure (HCl) mit Mangansuperoxyd (Braunstein MnO_2) oder anderen Superoxyden:

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + 2Cl,$$

wobei die Hälfte des Chlors der HCl frei wird. Das entstandene $MnCl_2$ wird in der Technik wieder in MnO_2 übergeführt. — 2. Durch Erhitzen von Natriumchlorid (NaCl), Mangansuperoxyd (MnO_2) und Schwefelsäure (H_2SO_4):

$$MnO_2 + 2NaCl + 2H_2SO_4 = MnSO_4 + Na_2SO_4 + 2H_2O + 2Cl.$$

3. Durch Uebergiessen von Chlorkalk mit Salzsäure oder Schwefelsäure (Process bei Chlorkalk). Man benutzt dieses Verfahren in der Bleicherei und zur Entwickelung kleiner Mengen von Chlor, welche als Desinfectionsmittel dienen sollen, für Leichenzimmer etc.

Wie Chlorkalk verhalten sich auch alle anderen unterchlorigsauren, ferner alle chlorig- und chlorsauren, sowie viele andere leicht Sauerstoff abgebende Salze (z. B. Kaliumdichromat) gegen Salzsäure, und es lassen sich diese Methoden oft mit Vortheil zur Darstellung des Chlors im Kleinen benutzen.

4. Darstellung in der Technik durch Leiten eines Gemenges von Chlorwasserstoffsäure und Luft (besser Sauerstoff, da sonst das Chlor stickstoffhaltig wird) über erhitzte Ziegelsteine (DEACONS Process): $2HCl + O = H_2O + 2Cl$. Diese Zersetzung findet noch leichter statt, wenn die Ziegelsteine mit einer Cuprisulfatlösung getränkt werden. Das Kupfersalz bleibt unverändert und kann lange benutzt werden.

Eigenschaften. Grünlich-gelbes Gas (χλωρός grünlich-gelb), $2^1/_2$mal schwerer als Luft, von erstickendem Geruche, die Respirationsorgane heftig

angreifend. Bei 0° und einem Drucke von 6 Atmosphären oder bei —35° unter dem gewöhnlichen Luftdruck verdichtet es sich zu einer gelblichen Flüssigkeit, die schwerer als Wasser und nicht damit mischbar ist. Bei 102° wird es fest. 1 Volum Wasser löst bei 8° 3 Volum, bei 50° nur $1^1/_2$ Volum Chlor auf. (Infolge dieser geringeren Löslichkeit fängt man es über heissem Wasser auf, da es sich mit Quecksilber verbindet.) Chlor ist an der Luft nicht brennbar, unterhält aber das Brennen von Kerzen unter Kohlenstoff- (Russ-) abscheidung. Zu den Metallen und vielen Metalloiden, namentlich aber zu H besitzt es eine sehr starke Verwandtschaft; ein Gemenge von gleichen Theilen Chlor und Wasserstoff verbindet sich in zerstreutem Tageslicht allmälig, im Sonnenlichte unter Explosion sofort zu Chlorwasserstoff. Vielen organischen Verbindungen, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und auch wohl Sauerstoff bestehen, entzieht es Wasserstoff unter Chlorwasserstoffbildung; so entzündet sich mit Terpentinöl (einer Verbindung von Kohlenstoff mit Wasserstoff) getränktes Papier, wenn man es in eine mit Chlor gefüllte Flasche wirft, unter Ausstossen einer dicken Russwolke. Eine Wasserstoffflamme brennt in Chlorgas weiter, und umgekehrt brennt Chlorgas in Wasserstoff weiter. Alle diese Erscheinungen erklären sich aus der bei der Vereinigung des Wasserstoffs der betreffenden Verbindungen mit Chlor freiwerdenden Wärmemenge, welche das Gas zum Glühen erhitzt, während anwesender Kohlenstoff als Russ abgeschieden wird. Phosphor, dünne Kupferblättchen, gepulvertes Arsen- oder Antimonmetall etc. entzünden sich, in Chlorgas gebracht, von selbst und verbrennen zu den entsprechenden Chlorverbindungen.

Auf der grossen Verwandtschaft zu Wasserstoff beruht es, dass Chlor alle Pflanzenfarbstoffe bei Gegenwart von Wasser zerstört, indem es sich mit dem Wasserstoff desselben verbindet und Sauerstoff im status nascendi abscheidet: $H_2O + 2Cl = 2HCl + O$. Hierauf beruht auch seine desinficirende Wirkung (Zerstörung von ansteckenden und übelriechenden Substanzen). Bringt man trockene, z. B. mit Indigo gefärbte Baumwolle in trockenes Chlorgas, so bleibt die Farbe unverändert, verschwindet aber rasch, wenn die Wolle befeuchtet wird.

Chlorwasser, *Aqua chlorata*, *Aqua Chlori*, *Liquor Chlori*, heisst die durch Einleiten von Chlorgas in Wasser erhaltene gelbe Flüssigkeit, welche mindestens 0·4 Gewichtsprocente Chlor enthalten muss; dieselbe muss unter Lichtverschluss aufbewahrt werden, da sie sich im Tageslichte langsam, schneller im Sonnenlicht unter Entwickelung von Sauerstoff in Chlorwasserstoff verwandelt: $H_2O + 2\,Cl = 2\,HCl + O$. Kühlt man gesättigtes Chlorwasser auf 0° ab, so scheiden sich gelbliche Schuppen von der Zusammensetzung $Cl_2 + 10\,H_2O$ ab, welche Chlorhydrat heissen.

Erkennung. Freies Chlor macht aus Jodkalium Jod frei, weshalb es Jodkaliumstärkekleister bläut. Indigolösung entfärbt es schon in der Kälte, ebenso feuchtes Lackmuspapier.

Verbindungen des Chlors mit Wasserstoff.

Chlorwasserstoff, HCl. Vorkommen. Frei in den Vulcangasen; in geringer Menge und sehr verdünnt im Magensafte.

Darstellung. 1. Ein Gemisch gleicher Volumina Wasserstoff und Chlor (Chlorknallgas) kann im Dunkeln unverändert aufbewahrt werden; im zerstreuten Tageslichte vereinigen sie sich allmälig, im directen Sonnenlichte sofort unter Explosion zu Chlorwasserstoff. Das Volumen der Gase bleibt dabei unverändert.

$$\begin{Bmatrix}H\\H\end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix}Cl\\Cl\end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix}H\\Cl\end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix}H\\Cl.\end{Bmatrix}$$

2. Durch Einwirkung von Chlor auf Wasser und viele organische Verbindungen. (Siehe bei Chlor.) — 3. Die Darstellung im grossen geschieht durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Natriumchlorid:

$2NaCl$	$+ H_2SO_4$	$= Na_2SO_4$	$+ 2HCl$.
Natrium-chlorid.	Schwefel-säure.	Natrium-sulfat.	Chlorwasser-stoffsäure.

Die Salzsäure des Handels wird fast ausschliesslich nach diesem Processe als Nebenproduct in den Sodafabriken beim Leblanc'schen Verfahren gewonnen. 4. Im Kleinen aus der rohen Salzsäure durch Kochen.

Eigenschaften. Farbloses, stechend riechendes, sauer schmeckendes, blaues Lackmuspapier röthendes Gas, an der Luft rauchend (weil es aus derselben Wasser anzieht und mit ihm eine weniger flüchtige Verbindung gibt, die sich deshalb in kleinen Bläschen ausscheidet und so als Dampf sichtbar wird) und durch einen Druck von 40 Atmosphären bei 15° zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtbar. Ist weder brennbar, noch die Verbrennung unterhaltend. In Wasser ist das Gas sehr löslich; 1 Volum Wasser absorbirt bei 15° das 450fache Volumen des Gases und bildet damit eine rauchende, farblose, stark saure Flüssigkeit von 1·21 spec. Gew., welche 43 Gewichtsprocente Chlorwasserstoff enthält. Die minder concentrirte wässerige Lösung bildet die sog. **Chlorwasserstoffsäure** oder **Salzsäure**, HCl.

Leitet man einen galvanischen Strom, dessen Polenden aus Kohle bestehen (da Metalle vom freiwerdenden Chlor angegriffen werden), durch eine Lösung des Chlorwasserstoffs, so entwickeln sich am — Pol ebensoviele Raumtheile Wasserstoff wie am + Pol Chlor.

Die Salzsäurelösung von 1·21 specifischem Gewicht zerfällt beim Erhitzen in Chlorwasserstoffgas, welches so lange entweicht, bis die zurückbleibende Flüssigkeit nur noch 20% Salzsäure enthält. Diese 20%-ige Salzsäure besitzt das specifische Gewicht 1·10 und kann ohne Zersetzung bei 110° destillirt werden. Ebenso entweicht aus verdünnteren Säuren so lange Wasser, bis die Flüssigkeit so concentrirt worden ist, dass sie 20% Salzsäure enthält.

Rohe Salzsäure, *Acidum hydrochloricum seu muriaticum crudum*. Zu technischen Zwecken wird die bei der Sodafabrication als Nebenproduct in enormen Mengen gewonnene Salzsäure verwendet. Dieselbe ist durch Chlor, Schwefelsäure, Arsen, Eisen etc. verunreinigt, verdankt ihre gelbe Farbe meist dem als Ferrichlorid vorhandenen Eisen und besitzt ein specifisches Gewicht von 1·158—1·170, entsprechend 29—33% wasserfreier Salzsäure.

Reine Salzsäure, *Acidum hydrochloricum purum seu concentratum, Acidum muriaticum purum*, durch Rectification der rohen Salzsäure erhalten, bildet eine farblose Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 0·1200 — 0·1247, demnach 23·6—25% wasserfreie Salzsäure enthaltend.

Prüfung. Reine Salzsäure muss farblos und völlig flüchtig sein, sie darf, mit Wasser verdünnt, durch Jodzinkstärkelösung nicht blau (freies Chlor), durch Schwefelwasserstoff nicht dunkel (Kupfer, Blei etc.), durch Baryumnitrat nicht weiss getrübt werden (Schwefelsäure), auch nicht nach Zusatz von Jodlösung bis zur schwach gelblichen Farbe (schweflige Säure). Letztere erkennt man auch daran, dass das mit reinem Zink entwickelte Wasserstoffgas Schwefelwasserstoff enthält und einen mit Bleilösung benetzten Papierstreifen schwarz färbt. Die Säure darf durch Kaliumferrocyanid nicht blau (Eisen) und durch höchst concentrirte Zinnchlorürlösung nicht braun (Arsen) gefärbt werden. Die Bestimmung des Gehaltes der Säure an HCl geschieht durch Ermittlung des specifischen Gewichtes oder gewichtsanalytisch durch Fällung mit $AgNO_3$ (100 Theile AgCl = 25·37 (25·44) Theile HCl oder maassanalytisch mit titrirter Aetzlauge (1 cm^3 Normallauge = 0·03637 (0·0365) *g* HCl.

Verdünnte Salzsäure, *Acidum hydrochloricum dilutum*, ist eine Mischung aus gleichen Theilen Wasser und Acidum hydrochloricum purum und enthält demnach 11·8—12·5% wasserfreie Salzsäure.

Salzsäure löst die meisten Metalle unter Bildung von Chloriden und Entwickelung von Wasserstoff auf, z. B. $2HCl + Zn = ZnCl_2 + 2 H$. Quecksilber, Silber, Kupfer, Gold, Arsen, Antimon, Wismut, Blei, Platinmetalle werden von Salzsäure nicht oder kaum angegriffen.

Die Salze der Chlorwasserstoffsäure heissen Chloride, welche sowohl durch directe Vereinigung der Elemente, gewöhnlich aber durch Einwirkung

der Chlorwasserstoffsäure auf Metalle, Metalloxyde oder Metallhydroxyde erhalten werden.

Erkennung. Mit den Superoxyden erzeugt HCl neben Chloriden freies Chlor. Salzsäure und alle löslichen Chloride geben mit Silbernitrat ($AgNO_3$) einen weissen, käsigen, am Lichte dunkler werdenden Niederschlag von Silberchlorid (AgCl), welches sich in Ammoniak, aber nicht in Salpetersäure (HNO_3) löst:

$$HCl + AgNO_3 = AgCl + HNO_3.$$
$$NaCl + AgNO_3 = AgCl + NaNO_3.$$

Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff.

Chlormonoxyd,	Cl_2O.	Unterchlorige Säure,	$HClO$.
(Chlortrioxyd,	Cl_2O_3.)	(Chlorige Säure,	$HClO_2$.)
Chlortetroxyd,	Cl_2O_4.	—	
(Chlorpentoxyd,	Cl_2O_5.)	Chlorsäure,	$HClO_3$.
—		Ueberchlorsäure,	$HClO_4$.

Chlortrioxd und chlorige Säure, sowie Chlorsäureanhydrid (Chlorpentoxyd, Cl_2O_5) sind im freien Zustande nicht bekannt, hingegen ist das Chlortetroxyd als das gemischte Anhydrid der chlorigen und der Chlorsäure zu betrachten; ferner sind die chlorigsauren Salze oder Chlorite bekannt. (Siehe Chlordioxyd.)

Chlormonoxyd, Cl_2O. Man leitet kaltes, trockenes Chlorgas über kaltes, trockenes Quecksilberoxyd und verdichtet die entweichenden Dämpfe in einer Kältemischung: $HgO + 4Cl = HgCl_2 + Cl_2O$. Rothe, bei $+ 5^0$ siedende und dann ein gelbrothes giftiges, unangenehm riechendes Gas bildende Flüssigkeit, welche bald in ihre Bestandtheile zerfällt, was oft, besonders beim Erschüttern, Erhitzen oder bei Berührung mit Schwefel, Phosphor und organischen Substanzen unter Explosion geschieht.

Unterchlorige Säure, $HClO$. Wasser löst Chlormonoxyd reichlich auf zu einer gelben Flüssigkeit, welche doppelt so oxydirend als Chlor wirkt: $Cl_2O + H_2O = 2HClO$. Die unterchlorige Säure ist nur in wässeriger Lösung bekannt; im verdünnten Zustande kann sie destillirt werden (siehe unten); sie ist eine sehr schwache Säure, welche kohlensaure Salze nicht zersetzt. Beim Erhitzen und im Sonnenlicht zersetzt sie sich; mit Salzsäure entwickelt sie Chlor:

$$HClO + HCl = H_2O + 2Cl.$$

Die unterchlorigsauren Salze oder Hypochlorite sind ebenfalls leicht zersetzbare Körper und werden durch Sättigen der Säure mit den betreffenden Basen erhalten. Fabrikmässig erhält man sie gemengt mit Chloriden durch Einleiten von Chlor in kalte und verdünnte Lösungen starker Basen, z. B.

2NaOH	+	2Cl	=	NaClO	+	NaCl	+	H_2O.
Natrium-hydroxyd.				Natrium-hypochlorit.		Natrium-chlorid.		

Salpetersäure macht aus Hypochloriten unterchlorige Säure frei, welche durch Destillation getrennt werden kann, z. B.

$$NaClO + HNO_3 = NaNO_3 + HClO.$$

Chlordioxyd, ClO_2, oder Chlortetroxyd, Cl_2O_4, (früher fälschlich Unterchlorsäure genannt) entsteht, wenn man zu concentrirter Schwefelsäure vorsichtig nach und nach kleine Mengen Kaliumchlorat ($KClO_3$) bringt und, um Explosion zu verhindern, bei gelinder Wärme destillirt:

$$3KClO_3 + 3H_2SO_4 = 3KHSO_4 + HClO_4 + H_2O + 2ClO_2.$$

Dunkelgelbes, stark riechendes und oxydirendes Gas, in einer Kältemischung zu einer bei $+ 10^0$ siedenden Flüssigkeit verdichtbar, welche sich leicht, namentlich beim Erhitzen oder in Berührung mit organischen Stoffen, nicht aber durch Sonnenlicht, mit furchtbarer Explosion zersetzt. In Wasser löst

es sich mit gelber Farbe, durch Alkalien wird die Lösung entfärbt, unter Bildung von chlorsauren und chlorigsauren Salzen:

$$2ClO_2 + 2KOH = KClO_2 + KClO_3 + H_2O,$$

so dass man die Verbindung als das gemischte Anhydrid der chlorigen Säure und Chlorsäure betrachten kann ($Cl_2O_5 + Cl_2O_3 = 2Cl_2O_4$). Die Moleküle scheinen bei niederer Temperatur die Zusammensetzung Cl_2O_4 zu haben und beim Uebergang in den Gaszustand in 2 Moleküle ClO_2 zu zerfallen (Dissociation) wofür das Verhalten zu Alkalien, sowie die Analogie mit NO_2 und N_2O_4 spricht.

Natriumhypochlorit, ist rein nicht bekannt. Eine wässrige Lösung desselben dient unter dem Namen *Eau de Labarraque* als Bleichflüssigkeit, zum Entfernen von Obstflecken etc. Die wässrige Lösung von Kaliumhypochlorit dient zum gleichen Zwecke und heisst *Eau de Javelle.*

Calciumhypochlorit, $Ca(ClO_2)_2$, ist rein nicht bekannt.

Chlorkalk, Bleichkalk, *Calcaria chlorata seu hypochlorosa*, *Calcium hypochlorosum*, ist eine Verbindung von Calciumchlorid mit Calciumhypochlorit, gemengt mit Calciumhydroxyd.

Darstellung. Durch Leiten von Chlorgas über Schichten trockenen Calciumhydroxyds, wobei die Temperatur nicht über 25° steigen darf, damit kein Calciumchlorat entsteht. Ein vollständig gesättigtes Präparat würde 42% Chlor enthalten, allein es gelingt bei der Darstellung im grossen nicht, alles Calciumhydroxyd mit Chlor zu verbinden, so dass der Chlorgehalt zwischen 25 und 36% schwankt und stets noch unzersetztes Calciumhydroxyd vorhanden ist.

Eigenschaften. Weisses Pulver von chlorähnlichem Geruche. In Wasser löst sich das Calciumchlorid-Calciumhypochlorit auf, während das Calciumhydroxyd zum grössten Theil ungelöst bleibt. Der officinelle Chlorkalk soll mindestens 25% wirksames Chlor enthalten. Wirksames Chlor wird das Chlor genannt, welches aus dem Chlorkalke beim Uebergiessen mit Säuren frei wird. Selbst schwache Säuren, wie die Kohlensäure der Luft, machen aus dem Chlorkalke Chlor frei. Salzsäure und Schwefelsäure machen genau so viel Chlor frei, als im Chlorkalk enthalten ist:

$$a)\quad Ca\begin{cases}ClO\\ClO\end{cases} + \begin{matrix}HCl\\HCl\end{matrix} = Ca\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases} + \begin{matrix}HClO\\HClO.\end{matrix}$$

Die freigewordene unterchlorige Säure zersetzt sich sofort mit der überschüssigen Salzsäure zu Wasser und zu Chlor:

$$2HClO + 2HCl = 2H_2O + 4Cl.$$

$$b)\quad Ca\begin{cases}ClO\\ClO\end{cases} + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}SO_4 = CaSO_4 + \begin{matrix}HClO\\HClO.\end{matrix}$$

Die Schwefelsäure zersetzt aber auch das Calciumchlorid des Chlorkalks:

$$Ca\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases} + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}SO_4 = CaSO_4 + \begin{matrix}HCl\\HCl.\end{matrix}$$

Die unterchlorige Säure und die Salzsäure setzen sich zu Wasser und Chlor um: $2HClO + 2HCl = 2H_2O + 4Cl$.

Ein Molekül Chlorkalk liefert also sowohl mit Salzsäure, als mit Schwefelsäure 2 Moleküle = 4 Atome Chlor.

Viele Metalloxyde, z. B. Co_2O_3, CuO, entwickeln beim Erwärmen mit Chlorkalklösung Sauerstoff. Es vereinigt sich der O der Metalle mit dem O des Chlorkalks zu freiem Sauerstoff:

$$Ca(ClO)_2 + 2Co_2O_3 = CaCl_2 + 4O + 4CoO;$$

das gebildete Oxydul wird von dem noch unzersetzten Chlorkalk in Oxyd verwandelt, welches wiederum mit dem Chlorkalk Sauerstoff entwickelt.

Chlorsäure, $HClO_3$. Nur in wässeriger Lösung bekannt, welche man durch Zersetzen von chlorsaurem Baryum mit verdünnter Schwefelsäure erhält; es entsteht unlösliches Baryumsulfat ($BaSO_4$) und die abfiltrirte Lösung enthält Chlorsäure: $Ba(ClO_3)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HClO_3$. Unter der Luft-

pumpe concentrirt, erhält man eine etwa 40% $HClO_3$ enthaltende, farblose, saure Flüssigkeit, welche sich am Lichte und bei 40° zersetzt (siehe Ueberchlorsäure) und so stark oxydirend wirkt, dass sie Alkohol, Phosphor, Papier etc. beim Uebergiessen entzündet.

Die chlorsauren Salze oder Chlorate erhält man gemengt mit Chloriden, wenn man Chlor in heisse und concentrirte Lösungen von Basen leitet: $6KOH + 6Cl = 5KCl + KClO_3 + 3H_2O$. Die Chlorate geben leicht ihren Sauerstoff ab und zersetzen sich deshalb unter heftiger Explosion, wenn sie mit leicht entzündlichen oder explodirbaren Körpern, wie Phosphor, Schwefel, Schwefelantimon, Zucker etc., zerrieben oder erhitzt werden. Die Zündmasse der schwedischen Zündhölzer besteht aus Schwefelantimon und Kaliumchlorat und entzündet sich beim Reiben an der rothen Phosphor enthaltenden Reibfläche. Durch Silbernitrat werden Chlorate aus ihren Lösungen nicht gefällt; für sich erhitzt, zerfallen sie ohne Explosion in Perchlorate und dann in Chlormetall und Sauerstoff. Mit Salzsäure übergossen entwickeln sie neben etwas ClO_2 Chlor: $KClO_3 + 6HCl = KCl + 3H_2O + 6Cl$. Mit Schwefelsäure erhitzt geben sie Chlordioxyd.

Kaliumchlorat, *Kalium chloricum seu oxymuriaticum,* chlorsaures Kalium, bildet farblose, luftbeständige Tafeln oder Blättchen von kühlendem Geschmacke, löslich in 16—17 Theilen kaltem Wasser, in 130 Theilen Weingeist.

Natriumchlorat, *Natrium chloricum* ist schon in 3 Theilen Wasser löslich. Beide Salze sind wegen ihrer Explosionsfähigkeit (siehe oben) mit grosser Vorsicht zu behandeln.

Ueberchlorsäure, $HClO_4$, entsteht als Zersetzungsproduct der Chlorsäure durch Licht oder Wärme: $3HClO_3 = HClO_4 + H_2O + 2Cl + 4O$. Gewöhnlich gewinnt man sie durch Destillation von überchlorsaurem Kalium mit Schwefelsäure. Wird diese Ueberchlorsäure nochmals destillirt, so besteht der zuerst übergehende Theil des Destillats aus reiner Ueberchlorsäure. Dieselbe ist eine farblose, stark rauchende Flüssigkeit, welche heftig oxydirend wirkt und deshalb Kohle, Papier, Holz und andere organische Stoffe unter Explosion entzündet, auf die Haut gebracht schmerzliche, dauernde Narben hinterlassende Wunden erzeugt und nach einigen Tagen selbst im Dunkeln unter Explosion zerfällt. Dagegen ist die wässerige Lösung sehr beständig, wirkt nicht oxydirend und wird durch Salz- oder Schwefelsäure nicht zersetzt.

Die überchlorsauren Salze oder Perchlorate erhält man, indem man z. B. Kaliumchlorat etwas über seinen Schmelzpunkt erhitzt, wobei es zunächst einen Theil seines Sauerstoffes abgibt und in Kaliumperchlorat und Kaliumchlorid übergeht: $2KClO_3 = KClO_4 + KCl + O_2$. Erst bei höherer Temperatur wird dann das Kaliumperchlorat vollständig in Kaliumchlorid und Sauerstoff zerlegt. Die Perchlorate unterscheiden sich von den Chloraten dadurch, dass sie durch HCl nicht angegriffen werden und mit Schwefelsäure kein explosives Chlordioxyd entwickeln. C. ARNOLD.

Chrom (Cr=52) ist ein Schwermetall aus der dritten Periode und 6. Gruppe des MENDELEJEFF'schen Systems. Sein Name rührt davon her, dass sich viele Verbindungen desselben durch lebhafte Färbungen auszeichnen. Das wichtigste Chrommineral ist der Chromeisenstein Cr_2O_4Fe (Ural, Amerika, Schweden), der durch Schmelzen mit Salz und Salpeter zunächst in chromsaures Natron umgewandelt wird, aus dem durch Behandlung mit Säuren zunächst die Chromsäure, durch Einwirkung reducirender Mittel das Chromoxyd gewonnen wird.

Das metallische Chrom, dessen Eigenschaften je nach der Darstellung verschieden sind, findet keine medicinische Anwendung. Von Verbindungen des Chroms sind drei Reihen bekannt: Chromo-Verbindungen, die dem Chromoxydul Cr_2O analog zusammengesetzt sind, also ein zweiwerthiges Chromatom enthalten, Chromi-Verbindungen, vom Chromoxyd Cr_2O_3 ableitbar mit einem 6werthigen Doppelatom Cr_2 pro Molekül, endlich Chromsäure-Ver-

bindungen, aus CrO_3 (Chromtrioxyd) abgeleitet. — Die ersteren sind ziemlich unbeständig und gehen an der Luft leicht in Chromi-Verbindungen über. Diese kommen meist in je zwei Modificationen, als grüne und als violette Verbindungen vor, die häufige Uebergänge in einander zeigen. Die chromsauren Salze oder Chromate, die aus dem dem Chromtrioxyd entsprechenden Hydrat $Cr_2O_4H_2$ durch Ersetzung des Wasserstoffes durch Metall ableitbar sind, stellen gelb bis roth gefärbte Verbinduugen dar, die häufig den Sulfaten isomorph sind. Ausser diesen „normalen Chromaten" sind Verbindungen im Gebrauch, die sich von sog. Polychromsäuren ableiten, welche letztere durch Zusammentritt mehrerer Chromsäuremoleküle unter Wasserausscheidung entstehen. So liefern z. B. 2 Moleküle Chromsäure unter Austritt eines Moleküles Wasser die Dichromsäure, $H_2Cr_2O_7$, deren Kaliumsalz als saures chromsaures Kalium Verwendung findet.

Alle Chrompräparate sind giftig; der Nachweis des Chroms richtet sich darnach, ob es als Chromi-Verbindung oder als Chromat vorliegt. Lösliche Chromi-Verbindungen geben mit Aetzalkalien, Ammoniak oder Schwefelammon einen graugrünen Niederschlag von Chromihydroxyd $Cr_2(OH)_6$, der beim Schmelzen mit Soda und Salpeter auf Platinblech in gelbgefärbte Alkalichromate übergeht. Die durch verdünnte Essigsäure bewirkte Lösung dieser Chromate liefert mit Bleiessig einen krystallinischen, gelben Niederschlag von chromsaurem Blei. — Chromate geben beim Destilliren mit Kochsalz und Schwefelsäure Dämpfe von Chromylchlorid (CrO_2Cl_2) ab, die sich in einer gekühlten Vorlage zu einer durchsichtigen, rothen Flüssigkeit condensiren und in Salmiakgeist mit gelber Farbe löslich sind. — Flüssigkeiten, die auch nur Spuren von Chromsäure oder Chromaten enthalten, ertheilen beim Schütteln mit Wasserstoffsuperoxyd und Aether dem letzteren eine intensive Blaufärbung; diese Erscheinung beruht darauf, dass Chromate durch Wasserstoffsuperoxyd zu Chromheptoxyd Cr_2O_7 oxydirt werden, das in Aether blau löslich ist. Die gelb gefärbten Lösungen der Chromate werden durch reducirende Agentien (schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Alkohol) in grüne Chromi-Lösungen umgewandelt, in denen das Chrom, wie oben, nachgewiesen wird.

Zum Nachweis von Chrom bei Vergiftungen dient besonders das Erbrochene, Magen- und Darminhalt, ferners Harn, Nieren und Blase. Die organische Substanz wird mit Kaliumchlorat und Salzsäure zerstört, die Masse, nachdem auf weiteren Zusatz von Kaliumchlorat auch bei längerem Erhitzen keine Bräunung mehr eintritt, mit Wasser verdünnt, absetzen gelassen, filtrirt und der Rückstand mit angesäuertem Wasser nachgewaschen. Filtrat sammt Waschwässer werden, wenn nöthig, mit Schwefelwasserstoff und, nach erfolgter Filtration, mit verdünnter Schwefelsäure völlig ausgefällt, und die erhaltene klare Lösung in einer möglichst kleinen Porzellanschale zur Trockene gebracht. — Der Trockenrückstand wird mit Kalilauge bis zur deutlich alkalischen Reaction versetzt und bei allmälig steigender Temperatur bis zum Glühen erhitzt. — Der Glührückstand wird mit Salpeter bis zum ruhigen Fliessen der Masse erhitzt und dann mit dem Erhitzen noch solange fortgefahren, bis ein mit dem Glasstab herausgenommener Tropfen der Schmelze nicht mehr braun erscheint. — Nach dem Erkalten wird die Masse in Wasser gelöst und die, im Falle der Anwesenheit von Chrom infolge des entstandenen Chromates gelb gefärbte Lösung in 2 Theile getheilt. Ein Theil dient zum Nachweis der Chromsäure als solcher mittels Bleiacetat, im anderen Theil wird durch Zugabe von Natriumsulfit und verdünnter Schwefelsäure die Chromsäure in Chromisulfat umgewandelt, das durch die oben für Chromi-Verbindungen angegebenen Reactionen zu identificiren ist.

Chromoxyde sind 5 bekannt. Das äusserst unbeständige Chromoxydul CrO, sowie das Chromosuperoxyd CrO_2, ein schwarzbraunes Pulver,

das beim Erwärmen mit Salzsäure Chlorgas entwickelt, sind beide weder theoretisch, noch praktisch von Wichtigkeit. Das Chromsesquioxyd, Chromioxyd Cr_2O_3, das man durch Erhitzen des Hydroxydes sowie durch Glühen von Ammoniumdichromat als grünes, amorphes Pulver erhält, ist in dem sog. Chromgrün enthalten. Mit Metalloxyden liefert es Verbindungen der Formel $Cr_2O_4Me_2$, die sog. Chromite, von denen die Eisenverbindung als Chromeisenstein in der Natur vorkommt. — Das dem Chromioxyd entstprechende Chromhydroxyd $Cr_2(OH)_6$ ist ein graugrünlicher, voluminöser Niederschlag, dessen Entstehung aus Chromisalzlösungen mittels Aetzkali etc. zum Nachweis des Chroms benutzt wird. – Chromtrioxyd, CrO_3, Chromsäureanhydrid, fälschlich auch als Chromsäure (Acidum chromicum) bezeichnet, entsteht aus Kaliumdichromatlösung beim Versetzen mit Schwefelsäure als rother flockiger Niederschlag. Derselbe wird gereinigt, indem man ihn in Wasser löst, die wässerige Lösung mit Schwefelsäure bis zur beginnenden Trübung versetzt, zur Krystallisation verdunstet und die erhaltenen Krystalle auf porösen Thonplatten ausbreitet. Die äusseren Eigenschaften dieses in Pharm. Austr. und Germ. officinellen Präparates sind bekannt. Für medicinische Zwecke soll das Chromtrioxyd möglichst frei sein von Schwefelsäure; man prüft darauf, indem man die wässerige Lösung mit Salzsäure ansäuert und mit Chlorbaryum versetzt; es darf keine weisse Fällung entstehen.

Anwendung findet das CrO_3 wegen seiner oxydirenden Eigenschaften in der Industrie und der wissenschaftlichen Chemie, ferners als Aetzmittel, gegen Fussschweiss, selten mehr als Antisepticum bei Ozaena etc., dann in verdünnter wässeriger Lösung als Härtungsmittel für mikroskopische Präparate, endlich in den sog. Chromsäureelementen, die aus einem Bunsen-Element bestehen, in dem als Oxydationsmittel nach einem Vorschlage Poggendorff's eine Mischung aus 3 Kaliumdichromat, 4 Schwefelsäure und 18 Wasser dient. Diese Elemente sind ziemlich constant und entwickeln ziemlich bedeutende elektromotorische Kraft.

Das dem Chromtrioxyd entsprechende Hydrat CrO_4H_2 (eigentliche Chromsäure) ist nur in wässeriger Lösung und in seinen Derivaten (Chromate, Chromylchlorid) bekannt. Von den Orthochromaten findet das Kaliumchromat CrO_4K_2, auch neutrales oder gelbes chromsaures Kali genannt, mitunter Anwendung als gelindes Causticum, wohl kaum mehr als Brechmittel. Auch das Kaliumdichromat $Cr_2O_7K_2$, rothes, oder saures chromsaures Kali, wird ähnlich der Chromsäure benutzt. Man stellt es aus Chromeisenstein durch Schmelzen mit Soda und Salpeter und Extraction der Schmelze mit Essigsäure dar; das so erhaltene Gemisch aus Kalium und Natriumdichromat wird durch Umsetzung mit Chlorkalium vollständig in Kaliumdichromat umgewandelt. Selbstverständlich dürfen Chromsäure oder Chromate nicht mit leicht oxydablen Substanzen zusammen verordnet werden.

Chromsulfat, $Cr_2(SO_4)_3$, schwefelsaures Chromoxyd, wird durch Auflösen von Chromihydroxyd in Schwefelsäure dargestellt. Die anfangs grüne Lösung wird bei längerem Stehen violett und scheidet eine violette Krystallmasse ab, die durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt werden kann. Aus sehr verdünntem Alkohol krystallisirt dieses Salz in blauvioletten, kleinen Octaëdern, die 15 Mol. Krystallwasser einschliessen. Erhitzt man die wässerige Lösung des violetten Salzes auf etwa 80° C, so wird sie grün, nimmt bei längerem Stehen aber wieder Violettfärbung an. Aus der grünen Lösung erhält man beim Eindampfen keine Krystalle, sondern eine amorphe grüne Masse. Eigenthümlich ist das verschiedene Verhalten der beiden Lösungen gegen Reagentien: Während aus der violetten Lösung durch Baryumsalze sofort die ganze Schwefelsäure als SO_4Ba gefällt wird, sind aus der grünen unr $^2/_3$ der vorhandenen SO_4 durch Baryum fällbar — ein Hinweis darauf, dass die Verschiedenheit der Färbungen eine Verschiedenheit der

Constitution anzeigt. — Mit Kaliumsulfat liefert das Chromsulfat eine dem gewöhnlichen Alaun völlig isomorphe Verbindung der Zusammensetzung $Cr_2(SO_4)_3K_2SO_4 + 24 H_2O$, die auch durch Einwirkung von SO_2 auf eine mit Schwefelsäure versetzte Kaliumdichromatlösung entsteht. Dieser Chromalaun bildet grosse, dunkelviolette, in Wasser lösliche Krystalle, deren Lösung beim Erhitzen sich ähnlich, wie die des Chromsulfates grün färbt und dann beim Abdampfen eine amorphe grüne Masse liefert.

Halogenverbindungen des Chroms. Mit den Halogenen liefert Chrom, entsprechend seinem in der Einleitung erwähnten Verhalten, 2 Reihen von Verbindungen. Man kennt ein Chrombromür, $CrBr_2$, und ein Chromibromid, Cr_2Br_6, ebenso ein Chromchlorür, $CrCl_2$, und ein Chromichlorid, Cr_2Cl_6, dem Chromsesquioxyd Cr_2O_3 entsprechend. Ferner sind bekannt ein Chromifluorid, Cr_2F_6, und ein Chromhexafluorid, CrF_6.

Chromsulfide sind 3 bekannt: Chromsulfür, CrS, Chromisulfid, Cr_2S_3, und Chromheptasulfid, Cr_2S_7.

Chromfarben. Eine Anzahl zumeist unlöslicher Chrom-Verbindungen werden als Farbstoffe zum Färben von Garnen, Spielwaren, ja selbst von Esswaren benutzt. Da durch so gefärbte Gegenstände häufig Chromvergiftungen herbeigeführt werden, die in einzelnen Fällen selbst zu letalem Ausgange führten, so seien hier kurz die Darstellung und der Nachweis der am häufigsten zur Verwendung kommenden Chromfarben besprochen. — Dieselben lassen sich in zwei Kategorien theilen; solche Farbstoffe, in denen Chromsesquioxyd als färbendes Princip enthalten ist; dazu gehören die verschiedenen Arten des Chromgrün, Guignets Grün etc. und solche, die Metallsalze der Chromsäure enthalten (hauptsächlich gelbe und rothe Chromfarben.)

Chromgrün. Dasselbe wird meist durch Glühen von Chromtrioxyd oder Ammoniumdichromat dargestellt; für die Zwecke der Glasfärberei wird Chromgrün durch Schmelzen von chromsaurem Kali mit Borax ohne nachfolgendes Auslaugen der Schmelze dargestellt. Da stark geglühtes Chromoxyd in Säuren so gut wie unlöslich ist, verfährt man zum Nachweis von Chromgrün folgendermassen: Die zu untersuchende grüne Farbe wird mit der 4—6fachen Menge eines Gemisches aus Soda und Natriumnitrat bis zum völlig ruhigen Fliessen der Masse zusammengeschmolzen, dann erkalten gelassen und die zerstossene Schmelze mit Essigsäure und Wasser ausgelaugt. Durch das Schmelzen mit Salpeter wird das Chromsesquioxyd in chromsaures Natron übergeführt, das in verdünnter Essigsäure leicht löslich ist; die erhaltene Lösung kann mit Bleiessig oder durch Reduction mit SO_2 geprüft werden, wie oben angegeben. Das ebenfalls hieher gehörige Guignets Grün erhält man durch Glühen eines Gemenges von einem Theil Kaliumdichromat mit drei Theilen Borsäure und nachfolgendem Ausziehen der Masse mit Wasser behufs Lösung des mitentstandenen borsauren Kaliums. Es bildet ein sehr schön lebhaft grün gefärbtes Pulver der Zusammensetzung $Cr_2O_5H_4$, also ein Hydrat des Chromsesquioxydes. Es kann durch Erhitzen mit Säuren in Lösung gebracht werden. Uebrigens ist zu bemerken, dass das Chromoxyd und Hydroxyd die relativ ungiftigsten Chromfarben darstellen.

Als Chromgrün kommt auch ein Gemisch aus Chromgelb und Berlinerblau mit wechselnden Mengen Schwerspath in den Handel; seine Darstellung kann erfolgen, indem man eine Lösung von Eisenchlorid und Bleizucker in eine solche von gelbem Blutlaugensalz und chromsaurem Kali giesst; die gleichzeitig entstehenden Niederschläge von Ferriferrocyanid und Bleichromat mischen sich innig und liefern so eine sehr schön grüne Farbe, die auch als grüner Zinnober bekannt ist. Erkennung: Durch Behandeln mit verdünnter Salpetersäure geht chromsaures Blei in Lösung, das durch Natriumsulfat in unlösliches Bleisulfat und gelöst bleibendes chromsaures Natron umgewandelt wird, mit dem die gewöhnlichen Reactionen ohne weiters ausgeführt werden können.

Chromgelb ist neutrales chromsaures Blei CrO_4Pb, wie es durch Fällung eines neutralen Alkalichromates mit Bleiacetat erhalten wird. Es ist in Wasser, Weingeist und Ammoniak unlöslich, dagegen in warmer Kali- oder Natronlauge, ebenso in warmer verdünnter Salpetersäure löslich. Bei gelindem Erhitzen färbt es sich dunkler, wird aber beim Erkalten wieder gelb. Da es sich durch Deckkraft und Schönheit der Farbe auszeichnet, ist seine Anwendung eine vielfältige. Billigere Sorten enthalten Bleisulfat, Schwerspath etc. beigemischt, wodurch lichtere Nuancen entstehen, welche unter allen möglichen Phantasienamen wie Neugelb, Königsgelb, Neapelgelb, Parisergelb etc. im Handel vorkommen. Der Nachweis von Chromgelb erfolgt durch Kochen mit Salzsäure, wobei sich unter Chlorentwicklung grünes Chromchlorid bildet, das in Lösung geht, während sich Chlorblei (vollständig auf Zusatz von Alkohol) in unlöslicher Form abscheidet.

Dem Chromgelb analog zusammengesetzt sind Zinkgelb CrO_4Zn, Cadmiumgelb CrO_4Cd, die durch Fällung von Zink-, resp. Cadmiumlösungen mit Kaliumchromat erhalten werden; ferners wird — wegen seines hohen Preises allerdings nur selten — in der Malerei als purpurrothe Farbe das chromsaure Silber CrO_4Ag_2 benutzt.

Chromroth ist basisch chromsaures Blei $PbCrO_4 . PbO$; man erhält es durch Digestion von Chromgelb mit Kalilauge, oder direct aus chromsaurem Kali durch Fällung mit basischem Bleiacetat. — Der Chromzinnober, der wohl auch zur Verfälschung des echten Zinnobers benützt wird, besteht ebenfalls aus basischem Bleichromat; zu seiner Darstellung wird in geschmolzenen Salpeter neutrales Bleichromat eingetragen und die geschmolzene Masse vom ausgeschiedenen Präparat abgegossen, welches dann möglichst rasch und vollständig durch Waschen mit Wasser vom anhängenden Salpeter befreit wird.

Chromorange ist ein Gemenge von Chromgelb und Chromroth in wechselnden Mengenverhältnissen. Durch Zumischung weissen Pulvers (Schwerspath, Bleisulfat, Bleiweiss) werden die verschiedenen Nuancen erzeugt. — Die Erkennung erfolgt, wie bei Chromgelb. Auch durch Lösen in Salpetersäure etc., wie bei grünem Zinnober angegeben ist, kann der Nachweis des Chroms geführt werden.

Vielfache Aehnlichkeit mit Chrom zeigen die Elemente Molybdän und Wolfram und in geringerem Grade Uran. Diese Aehnlichkeit, sowie die in vieler Beziehung unverkennbare Analogie der Elemente dieser Gruppe (Chromgruppe) mit jenen der Schwefelgruppe steht in wesentlichem Zusammenhange mit der Stellung derselben im periodischen System, was sich nach Besprechung der wichtigsten Verbindungen dieser Elemente leicht ergeben wird.

Molybdän, Mo = 95·8 kommt in der Natur hauptsächlich als Molybdänglanz (MoS_2) und als Gelbbleierz MoO_4Pb vor. — Freies Molybdän, durch Glühen der Chloride oder Oxyde im Wasserstoffstrom erhältlich, bildet ein silberweisses Metall vom spec. Gew. 8·6. Es ist sehr hart und schwerer schmelzbar, als Platin. An der Luft geglüht, oxydirt es sich zu MoO_3. In conc. SO_4H_2 und HNO_3 ist es löslich; durch Abdampfen mit conc. HNO_3 wird es in unlösliches MoO_3 verwandelt. Gleich dem Chrom bildet es Verbindungen der Formel MoX_2, MoX_4, und MoX_6. Ebenso ist ein dem Chromsesquioxyd, resp. Hydroxyd analog zusammengesetztes Molybdänsesquihydroxyd $Mo(OH)_3$ oder $Mo_2(OH)_6$ bekannt. — Ausserdem kommen aber auch Verbindungen vor, in denen das Molybdän fünfwerthig auftritt ($MoCl_5$), eine Eigenthümlichkeit, die sich bei Wolfram wiederfindet. Die wichtigste Molybdän-Verbindung ist das Molybdäntrioxyd MoO_3, das durch Glühen von metallischem Molybdän, von Schwefelmolybdän, und der übrigen Molybdänoxyde an der Luft entsteht. Es bildet eine weisse, amorphe Masse, die sich beim Erhitzen gelb färbt, in Rothglut schmilzt und dann sublimirt. In Wasser und Säuren ist es unlöslich, dagegen löst es sich leicht in Alkohol und Ammoniak. — Gleich dem Chromtrioxyd ist auch MoO_3 ein Säureanhydrid. Beim Zusammenschmelzen mit den Hydroxyden oder Carbonaten der Alkalimetalle liefert es Salze, die sich theils von der „normalen Säure" MoO_4H_2, theils von Polymolybdänsäuren ableiten, deren Constitution jener der Polychromsäuren analog ist. Durch Lösen vom MoO_3 in conc. Ammoniaklösung entsteht das Ammonmolybdat $MoO_4(NH_4)_2$, das ein im Laboratorium viel gebrauchtes Reagens auf Phosphorsäure bildet.

— Durch Zufügen von Alkohol zu der Lösung erhält man es in Krystallen; beim Eindampfen der Lösung dagegen bildet sich Ammonheptamolybdat $Mo_7O_{24}(NH_4)_6 + 4H_2O$. Beim Erhitzen zersetzen sich beide Salze unter Rücklassung von MoO_3. — Die freie Molybdänsäure MoO_4H_2 wird durch Zersetzung einer conc. Molybdatlösung mit Säuren als weisser, krystallinischer Niederschlag erhalten, der in überschüssiger Salzsäure löslich ist. Wird in eine solche Lösung metallisches Zink gebracht, so tritt in Folge von Reduction der Molybdänsäure zu niedrigeren Oxyden erst Blau-, dann Grünfärbung auf, die zuletzt in Braunroth und gelb übergeht. Aehnliche dunkle Färbungen bilden sich auch bei Einwirkung kleiner Mengen von Schwefelwasserstoff auf Molybdänsäurelösungen, was bei der Anwendung des Ammonmolybdates in der Analyse zu beachten ist.

Auch mit Phosphorsäure und Arsensäure bildet Molybdänsäure complicirte Polysäuren von wechselnder Zusammensetzung, die mit den Alkalimetallen, mit Ammon und mit organischen Basen in Wasser und Säure unlösliche Salze geben. Fügt man zu einer mit Salpetersäure angesäuerten Ammonmolybdatlösung eine phosphor- oder arsensäurehaltige Flüssigkeit, so fällt, namentlich leicht bei gelindem Erwärmen, ein gelber krystallinischer Niederschlag von Ammoniumphosphomolybdat, respective Ammoniumarsenmolybdat aus. Diese Reaction dient zum Nachweis sowie zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure und Arsensäure. — Der Nachweis von Molybdän erfolgt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die angesäuerte Lösung der zu untersuchenden Substanz; es entsteht ein brauner Niederschlag von Molybdäntrisulfid MoS_3, der in Schwefelalkalien zu Sulfomolybdaten löslich ist. — Bei Luftabschluss geglüht, verwandelt es sich in schwarzes Molybdändisulfid MoS_2, das in der Natur als Molybdänglanz vorkommt. — Ausser dem Molybdändi- und trisulfid kennt man auch ein Molybdäntetrasulfid MoS_4, von dem sich die Uebermolybdänsäure MoS_5H_2 und ihre Salze, die Permolybdate ableiten.

Wolfram (W=184) kommt in der Natur in Form einiger Wolframate vor, von denen die wichtigsten sind: Wolfram=WoO_4Fe, Scheelit WO_4Ca und Scheelbleierz WO_4Pb. Aehnlich dem Molybdän wird metallisches Wolfram durch Glühen seiner Oxyde oder Chloride im Wasserstoffstrom gewonnen. Es bildet, je nach der Darstellungsweise, entweder ein schwarzes Pulver oder stahlgraue Krystallblättchen von einem specifischen Gewicht über 19. Es ist sehr hart und schwer schmelzbar, beim Glühen an der Luft geht es, wie Molybdän, in das Trioxyd über. Aehnlich dem Molyldän bildet es folgende Chloride; WCl_2,WCl_4,WCl_6,WCl_5. Das letztere, Wolframpentachlorid genannt, entsteht bei der Destillation des Hexachlorides im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom und bildet glänzend schwarze, nadelförmige Krystalle, die bei 248° schmelzen und bei 275° unter Entwicklung eines dunkelbraunen Dampfes sieden. Mit Wasser bildet es eine olivengrüne Lösung und ein blaues Oxyd W_2O_5; in Schwefelkohlenstoff ist es mit tiefblauer Farbe löslich. — Das Hexachlorid WCl_6 wird durch Glühen von metallischem Wolfram im Chlorstrom erhalten, wobei es eine schwarzviolette, krystallinische Masse bildet, die bei 275° schmilzt und bei 346° siedet. Die Dampfdichte beider Chloride ist nur halb so gross, als die theoretisch berechnete, was jedenfalls auf Zerfall in einfachere Moleküle zurückzuführen ist. CS_2 löst WCl_6 mit rothbrauner Farbe; durch Wasser wird es unter Bildung des Oxydes WO_3 (Wolframsäureanhydrid) zersetzt. Letzteres, das auch aus der heissen Lösung der Wolframate durch Salpetersäure als gelber Niederschlag gefällt wird, der in Säuren unlöslich, in Kali- oder Natronlauge aber unter Salzbildung leicht löslich ist, bildet mehrere Hydrate. Die Orthowolframsäure $WO_5H_4(=WO_3 + 2H_2O)$ entsteht durch Fällung einer kalten Wolframatlösung mittels Säure; beim Stehen über Schwefelsäure verliert dieselbe Wasser und geht in Metawolframsäure WO_4H_2, bei 100° dagegen in Diwolframsäure $W_2O_7H_2(=WO_4H_2 + WO_3)$ über. Die beiden letztgenannten Verbindungen sind genau analog der Schwefelsäure SO_4H_2 und Dischwefelsäure $S_2O_7H_2$ zusammengesetzt. Durch Reduction mit Zink in saurer Lösung geht Wolframsäure zunächst in W_2O_5 über, wobei Blaufärbung eintritt, dann erfolgt weitere Reduction zu dem mit Säuren Salze liefernden Oxyd WO_2 (Bräunung). Ausser der Mono- und Diwolframsäure gibt es noch, den Polymolybdänsäuren analoge Polywolframsäuren; das Natriumsalz einer derselben, der Tetrawolframsäure, $(W_4O_{13}Na_2 + 10H_2O)$ dient zum Tränken von Zeugen, um sie gegen Entzündung zu schützen. So behandelte Zeuge verbrennen nämlich nicht, sondern verglimmen nur langsam. Metallisches Wolfram findet Anwendung bei der Bereitung von besonders hartem Stahl (Wolframstahl). — Als Wolframbronze werden metallglänzende Verbindungen bezeichnet, die beim Schmelzen von Wolframaten mit Zinn und anderen reducirenden Substanzen entstehen. Dieselben enthalten Verbindungen der Formel $K_2W_3O_9$, $K_2W_4O_{12}$ etc.

Uran (U=240) kommt hauptsächlich als Uranpecherz (U_3O_8) in der Natur vor. Metallisches Uran erhält man durch Erhitzen von Uranchlorür (UCl_4) mit Natrium. Es ist stahlgrau-silberweiss, vom specifischem G.=18·7, verbrennt beim Erhitzen an der Luft zu Uranoxyduloxyd U_3O_8. Es schmilzt gegen 1500°. Uran bildet zwei Reihen von Verbindungen; solche in denen es 4wertig auftritt (Oxydul-Verbindungen) und solche, in denen es sechswertig ist (Uranoxyd- oder Urani-Verbindungen). Das Uranoxyd UO_3 und das Hydroxyd $UO_2(OH)_2$ sind vorwiegend basischen Charakters und geben mit Säuren leicht krystallisirbare Salze; da in diesen Salzen die Gruppe UO_2 (Uranyl) die Rolle eines zweiwerthigen Radicals spielt, so werden dieselben auch als Uranyl-Verbindungen bezeichnet. —

Gegen starke Basen verhält sich das Uranoxyd wie eine Säure und liefert mit ihnen Salze, die Uranate genannt werden. Die Oxydul-Verbindungen des Urans sind wenig beständig und gehen leicht in Oxydverbindungen über. Das Uranchlorür UCl_4 entsteht beim Erhitzen von Uran in Chlor, oder Uranoxydul in Chlorwasserstoffgas; es bildet metallglänzende, dunkelgrüne Octaëder, die in Rothglut unter Entwicklung rother Dämpfe flüchtig sind; es ist so hygroskopisch, dass es an der Luft zerfliesst; in Wasser geworfen, löst es sich darin unter Zischen auf. — Uranoxydul UO_2 entsteht beim Glühen der anderen Oxyde in Wasserstoff und bildet ein schwarzes Pulver, das in Säuren zu den Urano-Salzen löslich ist. Als Säure-Anhydrid vermag UO_2 nicht zu fungiren. Beim Erhitzen an Luft geht es in Uranoxyduloxyd U_3O_8 über, welches überhaupt das beständigste unter den Oxyden des Urans ist. Es entsteht auch beim Glühen von Uranoxyd UO_3 und kommt in der Natur als Uranpecherz vor. — Das Uranoxyd UO_3 (Uranyloxyd) bildet sich beim Erhitzen von Uranylnitrat auf 250°. Es stellt ein gelbes Pulver dar, das beim Erwärmen mit Salpetersäure in das ebenfalls gelb gefärbte Uranylhydrat UO_4H_2 übergeht, das auch den Namen Uransäure hat. Dasselbe löst sich in Säuren unter Bildung der Uranylsalze, von denen das Nitrat mit $6H_6O$ in grossen, grüngelben, leicht in Wasser und Alkohol löslichen Prismen, das Sulfat ($UO_2SO_4 + 6H_2O$) in citronengelben Nadeln krystallisirt. Fügt man zu den Lösungen der Uranylsalze Kali oder Natronlauge, so entstehen Niederschläge von Kalium-, respective Natriumuranat ($U_2O_7K_2$ und $U_2O_7Na_2$), die in Säuren löslich sind. Das Natriumsalz kommt im Handel als Urangelb vor und dient zum Gelbfärben von Glas und Porzellan. In krystallisirtem Zustande gewinnt man es durch Glühen von Uranylchlorid mit Chlornatrium unter Zusatz von Salmiak. Durch Zink und Schwefelsäure werden die Uranyl-Verbindungen zu Oxydul-Verbindungen reducirt. — Ausser diesen Verbindungen, in denen Uran 4, respective 6werthig auftritt, ist auch ein den Pentachloriden des Wolframs und Molybdäns entsprechendes Uranpentachlorid UCl_5 dargestellt worden, das durch Ueberleiten von Chlor über ein mässig erhitztes Gemenge von Kohle mit einem der Uranoxyde erhalten, dunkle, metallgrüne, in rubinroth dichroitische Nadeln bildet, die an der Luft zu einer gelblich grünen Flüssigkeit zerfliessen und beim Erhitzen in UCl_4 und Cl dissociiren. — Auch ein Urantetroxyd UO_4, welches dem Mobyldäntetrasulfid MoS_4 analog ist, wurde dargestellt; dasselbe bildet mit Basen Salze. — Anwendung finden Uranyl-Verbindungen zum Gelbfärben von Porzellan oder Glas, Uranoxydul zur Darstellung der dunklen Gläser für Augenleidende. Einige Uransalze wurden in neuerer Zeit auch zur arzneilichen Verwendung empfohlen, sind jedoch irritirende Gifte. Uranylnitrat, $UO_2(NO_3)_2 + 6H_2O$ wurde in kleinen Gaben (0·01—0·02g) gegen Diabetes versucht; Uranylacetat, $(C_2H_3O_2)_2UO_2 + 2H_2O$, gegen acuten Schnupfen zum Einziehen in die Nase in wässeriger Lösung.

Betrachtet man das periodische System der Elemente, so ergibt sich, dass sich, ähnlich wie sich an die nicht metallische Gruppe des Phosphors eine Gruppe mehr metallische Elemente (Vanadin, Niob und Tantal) anschliesst, auch an die Gruppe des Schwefels sich die metallischen Elemente Cr, Mo, Wo anreihen, mit denen das der 8. Periode angehörige Uran gewisse Aehnlichkeiten zeigt. Sowie die Elemente der Schwefelgruppe in ihren höchsten Sauerstoffverbindungen, die der Formel XO_3 entsprechen, sechswerthig erscheinen und Säureanhydride liefern, so ist dies auch mit Cr, Mo, Wo und U der Fall; die Verbindung CrO_3, MoO_3, WO_3, UO_3 sind sämmtlich Säureanhydride. Viele diesen Anhydriden entsprechende Salze sind den Salzen der Schwefelsäure sehr ähnlich und mit ihnen isomorph. So krystallisirt das Natriumsalz der Chromsäure, ähnlich dem Natriumsulfat mit 10 Molekülen Krystallwasser; die Magnesiumsalze der Schwefelsäure, Chromsäure, Wolframsäure (SO_4Mg, CrO_4Mg, WO_4Mg) krystallisiren sämmtlich mit $7H_2O$. Auch auf die Analogie der Dischwefelsäure, Dichromsäure und Diwolframsäure wurde bereits hingewiesen. Aehnliche Analogien zeigen sich bei den Säurechloriden SO_2Cl_2 (Sulfurylchlorid), CrO_2Cl_2 (Chromylchlorid), MoO_2Cl_2 (Molybdänoxychlorid) etc. in Constitution und Verhalten.

Eine eigenthümliche Gradation der Eigenschaften findet sich bei den niedrigeren Oxyden der Formel XO_2: während SO_2 und SeO_2 ausgesprochene Saureanhydride sind, TeO_2 je nach Umständen bald saure, bald basische Eigenschaften zeigt, besitzen die Verbindungen CrO_2, MoO_2 und WO_2 weder sauren, noch basischen Charakter und das Uranoxydul UO_2 endlich ist ausgesprochen basischer Natur und überhaupt nicht im Stande, mit Basen Salze zu liefern. Chrom, Molybdän und Wolfram liefern Verbindungen, in denen diese Metalle zweiwertig auftreten; alle diese Verbindungen sind ziemlich unbeständiger

Natur; Uran (mit dem höchsten Atomgewicht) vermag solche Verbindungen überhaupt nicht mehr zu geben. Dagegen fehlt die Fähigkeit, Verbindungen der Formel XO_4 zu liefern, dem Chrom (mit dem niedrigsten Atomgewicht), kommt aber den drei übrigen Elementen zu; ebenso sind nur bei diesen letzteren Pentachloride bekannt.

Anderseits ist diese Gruppe durch die Fähigkeit des Chroms, ein basisches Sesquioxyd zu geben, mit Mangan und Eisen, denen die gleiche Fähigkeit in eminentem Maasse zukommt, in Verbindung. A. KWISDA.

Concremente. Unter pathologischen Umständen entstehen in den Gewebeflüssigkeiten bisweilen Niederschläge, die vorzugsweise aus kohlens. und phosphors. Kalksalzen nebst geringen Beimengungen von Magnesiumverbindungen bestehen.

Die Ausscheidung dieser Salze erfolgt anfangs in Form staubiger, dichter, sehr stark lichtbrechender Körnchen, welche die Gewebssubstanz oft vollständig bedecken. Durch allmäliges Fortschreiten dieses Ausscheidungsprocesses werden Gewebspartien vollkommen incrustirt und in steinartige Massen verwandelt. Solche Petrefacten, die obendrein den Zusammenhang mit dem übrigen Gewebe verloren haben, nennt man Concremente.

Die Bedingungen, unter denen derartige Ausscheidungen im Organismus zu Stande kommen, sind noch nicht genügend klargelegt. Sie können verursacht sein durch die chemische Veränderung oder durch die Resorption des Lösungsmittels der ausgeschiedenen Salze oder es erleiden die gelösten Salze selbst eine chemische Umsetzung und werden dadurch unlöslich. Abgesehen hievon spielt die grössere Kalkzufuhr, sei es durch die Nahrung oder in Folge starker Resorption des Skeletes und die nicht genügende Ausscheidung desselben eine Rolle.

Erfahrungsgemäss weiss man, dass diese Processe sich vorzugsweise in Gewebspartien abspielen, bei denen der Stoffwechsel wesentlich herabgesetzt ist, sei es in Folge Verlangsamung der Circulation, sei es, dass die Thätigkeit der Zellen bei reichlichem Blutstrome aus irgend einem Grunde eine zu geringe ist, oder in solchen Geweben, die bereits abgestorben sind. So verkalken vielfach die durch chronische Entzündungen hervorgerufenen Bindegewebswucherungen, die pleuritischen Schwarten, die Bindegewebshüllen bei der Abkapselung von Entozoen verwandeln sich in eine Kalkschale.

Ablagerungen von Kalksalzen finden sich in den Klappen und Sehnenfäden des Herzens, in tuberkulösen Lymphdrüsen; in Geschwülsten des Centralnervensystems bilden sich kleine Kalkconcretionen, in erkrankten Arterien lagern sich kleine glänzende Körnchen ab und infiltriren die Gewebe. Ebenso fallen verkäste Tuberkel, verkästes Bronchialsecret, altes Fibringerinsel in varicösen Venenectasien (Phlebolithen), fettig degenerirtes Gewebe in Geschwülsten (Uterusfibroïde—Uterussteine), ein abgestorbener Fötus (Lithopädion) der Verkalkung anheim.

Nach Secretionsstörungen im Pankreas werden oft zahlreiche Concremente, bestehend aus kohlensaurem und phosphors. Kalk, im ductus pancreaticus und dessen Verengerungen angetroffen (Pankreassteine). Diese sandkorn- bis haselnussgrossen Steine zeigen verschiedene runde, ovale oder zackige Formen und besitzen meistens weisse oder grauweisse Farbe. In den Drüsengängen und Beeren der Prostata finden sich zuweilen bei älteren Individuen Concremente, die durch hyaline Umwandlung des Protoplasmas abgestorbener und abgestossener Zellen und nachherige Incrustation mit Kalksalzen (Phosphors. Kalk) entstanden sind. Die grösseren dieser Prostatasteine sind bräunlich gefärbte, hirsekorngrosse Körner, die oft in beträchtlicher Menge vorkommen können. Die meisten zeigen auf dem Durchschnitte deutliche Schichtung um einen Kern. Unter dem Präputium können Smegma

und abgestossene Epithelzellen führende Secrete durch Eindicken oder Einlagerung von harnsauren, kohlensauren und phosphorsauren Kalksalzen Concremente bilden oder mit abgegangenen Harnconcrementen zu weiteren Gebilden verwandelt und vergrössert werden (Präputialsteine). Kalkconcremente von beträchtlicher Grösse finden sich zuweilen in den Speicheldrüsen (Speichelsteine) und in den Krypten der Tonsillen. Da in diesen Gebilden sehr häufig Fremdkörper, abgestossene Gewebstheile etc. sich finden, so liegt die Annahme nahe, dass letztere die Entstehung dieser Concremente verursachen, während nach anderen Autoren die Bildung von Zahn- und Speichelstein ebenso wie die Kalkabscheidung in den Tonsillen als Folge von Bakterienwirkung betrachtet wird.

Unter länger dauernden entzündlichen Processen entstehen im äusseren Gehörgang in Folge Eindickung der Secrete Concretionen (Otholithen), ebenso bilden sich in der Nase hauptsächlich aus Kalk bestehende Concremente um einen Fremdkörper (Rhinolithen).

Enterolithen (Darmsteine). Während im Darme des Menschen und der Fleischfresser Concremente seltener sind, kommen solche bei den Pflanzenfressern (vorzugsweise im Cöcum, Wurmfortsatz und Dickdarm, meistens in Divertikeln) häufiger vor. Ihre Form ist gewöhnlich rund oder oval und ihre Farbe grauweiss bis gelblichbraun. Fast alle zeigen auf dem Durchschnitte concentrische heller und dunkler gefärbte Schichtung um einen Kern. Sie bestehen hauptsächlich aus phosphorsaurer Ammoniakmagnesia (80%) nebst geringen Mengen von phosphorsaurem Kalk. So können sich Speisereste, Blutcoagula, Fibringerinsel, verhärtete Kothmassen, Obstkerne, Holzstücke, Hufnägel durch Incrustation, beziehungsweise Ablagerung von genannten Salzen bis zu riesigen Steinen ausbilden, wie solche oft bei Pferden, die beständig mit Kleie gefüttert werden, gefunden wurden. Ihre sehr wechselnde Grösse kann zu der eines Mannskopfes ansteigen und ihr Gewicht bis 8 Kilo betragen. Die Consistenz dieser Steine ist abhängig von der Art ihrer Zusammensetzung, manche zeigen eine bedeutende Härte, besonders in den centralen Schichten, und lassen beim Durchschneiden die äussere Schichte als eine Schale abfallen. Im Dickdarme des Menschen wurden besonders nach längerem Genuss von Haferbrod Concremente gefunden, die neben den hauptsächlichsten Bestandtheilen von Calcium- und Magnesiumphosphat noch etwas Fett enthielten. Es kommen dann noch sehr poröse Enterolithen von geringem spec. Gewichte und fest weicher Consistenz vor, die hauptsächlich aus Ablagerungen von Erdsalzen in unverdaute Pflanzenreste bestehen. Eine weitere Form von Concrementen bilden die bei Pflanzenfressern vorkommenden Haarballen. Diese stellen entweder zusammengefilzte, runde oder ovale Haarknäuel dar oder sie finden sich als runde oder ovale Gebilde, welche eine glatte, glänzende, durch Chlorophyllablagerungen gelbgrün bis bräunlich gefärbte Oberfläche zeigen. Hieher gehören auch die als Aega gropillae bezeichneten Haarballen aus dem Darmcanal der Gemse (Antilope rupicapra).

An diese reihen sich die sogenannten **Bezoarsteine** an, welche im Darmtractus einiger Wiederkäuer (der Bezoarziege, capra ägagrus und der Antilope Dorcas) gefunden wurden. Sie stellen bohnen- bis hühnereigrosse, eiförmige, bräunlich, grünlich gefärbte Steine mit harzig glänzenden Bruchflächen dar, und bestehen im wesentlichen aus Ellagsäure ($C_{14}H_8O_9$). Die genannte Säure, welche durch Oxydation (mit Arsensäure, Silberoxyd) der Gallensäuren erhalten werden kann, wird aus den Bezoarsteinen durch Kochen mit Kalilauge und nachherige Fällung mit Salzsäure als krystallinisches in Wasser unlösliches Pulver (mit 1 Mol. H_2O) erhalten; die Lösungen färben sich mit Eisenchlorid grün bis blauschwarz. Andere Bezoarsteine zeigen olivengrüne Farbe und Wachsglanz, enthalten hauptsächlich Lithofellinsäure $C_{20}H_{36}O_4$. Durch kochenden Alkohol kann sie extrahirt werden, aus der ge-

sättigten Lösung krystallisirt sie in glänzenden Rhomboëdern aus, die bei 205° schmelzen. Neben dieser Säure, welche rechtsseitige Circumpolarisation zeigt und die PETTENKOFER'sche Reaction gibt, kommt noch die einbasische Lithobilinsäure $C_{30}H_{58}O_6$ vor, deren Schmelzpunkt bei 199° liegt. Sie zeigt stärkere Rechtsdrehung als vorige, gibt ebenfalls die PETTENKOFER'sche Reaction, und färbt sich, mit conc. Salzsäure erwärmt, rothviolett.

Als Darmstein des Pottwals gilt die Ambra, eine graubraune Masse, welche auf dem Meere schwimmend gefunden wird. Sie besteht zum grössten Theile (ca. 85%) aus einer fettigen Substanz (Ambraïn) und (ca. 13%) wohlriechendem Oele (zu Parfümerien gebraucht) und diente gleich den Bezoarsteinen früher als Arzneimittel.

Urate. Neben den bisher erwähnten unorganischen Salzen finden sich im Organismus Ablagerungen organischer Verbindungen. Zunächst sind es die Ausscheidungen von Harnsäure und harnsauren Salzen, wie solche bei der Gicht (Arthritis urica) beobachtet werden. Es finden sich oft beträchtliche Ablagerungen krystallinischer Urate in allen Gelenkbändern, im Periost, in Sehnen etc. und in den Gichtknoten. Die Identität dieser Ablagerungen mit harnsauren Salzen wurde schon im Jahre 1797 von WOLLASTON nachgewiesen.

Ueber die Ursachen der Harnsäureausscheidung herrschen noch manche Zweifel. GARROD führt die Ausscheidung auf den vermehrten Harnsäuregehalt des Blutes und auf die zu geringe Abfuhr derselben durch die Nieren zurück. EBSTEIN nimmt an, dass in Folge des chemischen Reizes der Harnsäure Theile des Knorpels, der Sehnen etc. necrotisirt und dadurch die Ablagerungen von harnsauren Verbindungen begünstigt würden. Nach neueren experimentellen Untersuchungen von A. RITTER ist die Abscheidung von Uraten innerhalb des Säftestromes als eine Folge der aussalzenden Wirkung der Blutsalze (Kochsalz, saur. kohlens. Natron, Dinatriumphosphat) auf das saure harnsaure Natron anzusehen, welches letztere aus bis jetzt unbekannten Ursachen, wahrscheinlich aber in Folge mangelhafter secretorischer Thätigkeit der Nieren beim gichtischen Organismus im Körper zur Anhäufung gelangt.

Ein besserer Aufschluss über die Bildung der Concremente ergibt sich bei der Betrachtung der Harnconcremente, da die sich abwickelnden chemischen Processe hier näher erkannt sind. Es ist bekannt, dass in frisch gelassenen, sauer reagirenden, concentrirten Harnen nach dem Erkalten ein aus kleinen Kugeln bestehendes Sediment sich bildet, welches durch beigemengte Harnfarbstoffe gelb bis ziegelroth (Sedimentum lateritium) gefärbt ist und aus sauren harnsauren Salzen neben geringen Mengen freier Harnsäure besteht. A. RITTER hat im Anschlusse an die von VOIT und HOFFMANN vertretene Ansicht, dass dem Ausfallen harnsaurer Sedimente im Allgemeinen eine Umsetzung von Mononatriumphosphat und dem im Harne gelösten sauren harnsauren Natron in Dinatriumphosphat und unlösliche Harnsäure zu Grunde liegt, nachgewiesen, dass überall da, wo Harnsäuresedimente zu Stande kommen, die gesammte Phosphorsäure zumeist nur im Mononatriumphosphat gebunden ist und dass das normaler Weise ca. 40% der gesammten Phosphorsäure enthaltende, Harnsäure lösende Dinatriumphosphat entweder gänzlich fehlt oder nur in einer zur Lösung der aus genannter Umsetzung hervorgehenden Harnsäure ungenügenden Menge vorhanden ist. Die Form des Sedimentes ist weiter bedingt durch den Procentgehalt an Harnsäure, so dass dieselbe krystallinisch ausfällt bei einem Gehalt unter 0.06% und amorph beziehungsweise in Form des Sedimentum lateritium bei höherem Gehalte. Beim Erwärmen löst sich das Sedimentum lateritium jedoch meist wieder vollkommen klar.

Eine Abscheidung von amorphen Uraten neben Harnsäure erfolgt auch in Harnen, in denen eine Säuregährung aufgetreten ist. Oft enthält dieses Sediment dann hellglänzende Octaëder von oxalsaurem Kalk. Der oxalsaure Kalk, in Wasser unlöslich, wird im Harne durch das Mononatriumphosphat in Lösung gehalten und scheidet sich, sobald durch allmälige Abnahme der sauren Reaction Dinatriumphosphat gebildet wird, in den bekannten Krystallen aus.

Bei Pflanzenfressern ist der frisch entleerte Harn oft schon trüb oder er wird kurze Zeit darauf trüb in Folge der Ausscheidung von kohlens. Kalk, der als saurer kohlensaurer Kalk gelöst war. Entweder wurde die Kohlensäure resorbirt, oder ist erst beim Stehen entwichen, weshalb sich der Kalk (meist in Kugeln mit concentrischen Streifen) ausscheidet.

Nach längerem Stehen tritt im Harne eine alkoholische Gährung auf, indem der Harnstoff durch Einwirkung des Micrococcus ureae in kohlensaures Ammoniak verwandelt wird. Mit allmäligem Fortschreiten der Gährung trübt sich dann der Harn und es scheiden sich neben amorphen normalen

Phosphaten der alkalischen Erden auch grosse rhombische Prismen (Sargdeckel) von phosphorsaurer Ammoniakmagnesia (Tripelphosphat) ab.

Unter ähnlichen chemischen Processen erfolgt die Bildung der Concremente innerhalb der Harnwege.

Harnconcremente.

Abgesehen von Ausscheidungen kugeliger, aus Harnsäure und Uraten bestehender Gebilde, wie solche sich bisweilen in den gewundenen Harncanälchen beim Harnsäureinfarct der Neugeborenen finden, können im Nierenbecken Concremente verschiedener Grösse und Beschaffenheit entstehen. Feine Niederschläge (Nierengries) bis sandkorngrosse Gebilde, welche die Ureteren eben noch passiren können, werden mit dem Harn entleert oder bleiben auch in der Blase liegen, wo sie dann weiter wachsen können. Ausserdem finden sich erbsen- bis haselnussgrosse Concremente (Nierensteine) und solche die einen förmlichen Abguss des Nierenbeckens und der Nierenkelche vorstellen.

Die **Blasensteine** erreichen oft eine enorme Grösse; apfelgrosse, sogar kindskopfgrosse Steine sind angetroffen worden. Ihre Form ist meistens rundeiförmig, mit glatter oder wenn mehrere vorhanden, facettirter Oberfläche.

Die genannten Concremente können die Sedimente aus saurem Harn (Harnsäure, saure harns. Salze, oxals. Kalk) zur Grundlage haben — man spricht dann von einer primären Steinbildung — oder aus Sedimenten neutralen oder alkalischen Harnes (phosphors. kohlens. Kalk, phosphors. Ammoniakmagnesia und harns. Ammoniak) entstanden sein — secundäre Steinbildung.

Die secundären Gebilde, die vorzugsweise in der Blase entstehen, haben oft auch Blutgerinsel, Schleim oder einen Fremdkörper als Kern.

Alle Steine zeigen auf dem Durchschnitte deutliche concentrische Schichtung um einen centralen Kern. Die Schichten können von gleicher chemischer Beschaffenheit sein, wie bei den einfachen Steinen oder es können auf einem einfachen Steine sich Schichten verschiedener anderer Sedimente ablagern (zusammengesetzte oder gemischte Steine). Je nach der Art und Beschaffenheit dieser Schichten ist Farbe und Consistenz eine verschiedene.

W. Ebstein hat an Dünnschliffen und Schnitten, aus denen die mineralischen Bestandtheile ausgezogen waren, eine der Form des Steins entsprechende organische Grundsubstanz gefunden, welche als Bindemittel für die Sedimente betrachtet werden kann.

Man unterscheidet nach der Zusammensetzung folgende Concremente:

1. Harnsäureconcremente. Urate. Die Form und Grösse der Harnsäureconcremente ist sehr wechselnd, gewöhnlich sind sie von ellipsoidischer und sphärischer Gestalt, wenn in der Mehrzahl vorhanden meistens klein, oft erbsen-, bohnen- bis gänseeigross. Ihre Oberfläche ist glatt, rauh oder höckerig und gelb, grau bis rothbraun gefärbt. Auf dem Durchschnitte zeigen sie deutliche concentrische Schichten, die an Stärke und Farbe verschieden sind. Die äusserste Schichte springt beim Durchschneiden oder auf Druck schalenartig ab. Bestehen diese Concremente nur aus Harnsäure, so hinterlassen sie beim Verbrennen auf dem Platinblech keinen Rückstand. In vielen Fällen jedoch enthalten sie harnsaure Salze der alkalischen Erden, auch harnsaures Natron und harnsaures Ammoniak. Während die Harnsäuresteine eine ziemliche Härte besitzen, sind die aus harnsaurem Ammoniak (bei Kindern häufig) bestehenden weich, klein und hellgelb gefärbt.

Die vorgenannten Concremente bilden ca. $^3/_5$ aller vorkommenden Steine, sie geben die Murexidreaction.

2. Oxalatsteine. Sie bestehen aus oxalsaurem Kalk und zeichnen sich durch grosse Härte und hohes Gewicht aus. Neben runden ovalen kleinen Concrementen mit glatter, blasser Oberfläche (Hanfsamensteine) kommen

grössere, oft hühnereigrosse Steine vor, deren Oberfläche warzig, höckerig (Maulbeersteine) und meist dunkelbraun gefärbt ist. Sie zeigen eine krystallinische Bruchfläche. Das Pulver dieser Concremente löst sich in Salzsäure ohne Gasentwicklung, nicht aber in Essigsäure, und reagirt nach dem Glühen alkalisch.

3. Phosphatsteine. Diese Steine enthalten ein Gemisch von phosphorsauren alkalischen Erden und phosphorsaurer Ammoniakmagnesia neben geringen Mengen von kohlensaurem Kalk (ab und zu auch Ammoniummurat oder oxalsauren Kalk). — Steine aus phosphorsaurem Kalk oder aus Tripelphosphat sind selten. Ihre Farbe ist weissgrau, gelblich weiss, ihre Oberfläche meist rauh. Wie schon angedeutet, entstehen diese Steine im alkalischen Harn, sind also secundäre Gebilde. Auf dem Durchschnitte lässt sich deutliche Schichtung um einen Kern, der aus Harnsäure, oxalsaurem Kalk, aus einem Fremdkörper, Blutcoagula oder Schleimmassen besteht, erkennen. Auf den primären Harnsäure- oder Oxalatstein lagern sich in der Blase, in der aus irgend einer Veranlassung (Reiz des schon anwesenden Steines, Einführung von unreinen Kathetern) ammoniakalische Zersetzung des Harnes aufgetreten ist, die Sedimente des alkalischen Harns an. Hiedurch können die Steine oft eine bedeutende Grösse erreichen. Die primären Steine können aber auch (vorzugsweise an den äusseren Schichten) durch Einwirkung des alkalischen Harns allmählig eine Metamorphose erleiden, indem der oxalsaure Kalk in kohlensauren Kalk und die Harnsäure in harnsaures Ammoniak übergeführt werden oder es können (besonders bei kleinen und lockeren Steinen) die primären Substanzen ausgelaugt und durch secundäre ersetzt werden. Das Gewicht der Steine ist meist nicht beträchtlich, ihre Consistenz ist bei grösseren Mengen von Tripelphosphat weich und bröckelig, bei vorherrschendem Gehalte von phosphorsaurem Kalke hingegen härter. Manche Steine zerfallen zu sandigem Pulver, bei manchen springen beim Durchschneiden besonders die äusseren Schichten als schalige Bruchstücke ab.

Concremente aus kohlensaurem Kalk von weisser Farbe und kreideartiger Consistenz werden beim Menschen selten, meistens bei Pflanzenfressern vorgefunden. Sie sind in Säuren unter Kohlensäureentwicklung fast vollständig löslich.

Selten vorkommende Concremente sind:

4. Cystinsteine. Diese kugeligen Concremente werden in der Blase, der Niere und in Harnsedimenten angetroffen, besitzen glatte oder kantige Oberfläche, weisse oder schwach gelbe Farbe, oft wachsartig durchscheinend, mit einem krystallinischen Bruch bei geringer Härte. Sie verbrennen auf dem Platinbleche vollkommen. Behandelt man die Concremente mit Ammoniak, so geht das Cystin ($C_6H_{12}N_2O_4S_2$) in Lösung; aus dieser Lösung scheidet es sich beim langsamen Verdunsten in sechsseitigen farblosen Tafeln oder Rhomboëdern aus. Beim Kochen mit Aetzkali (oder Aetzbaryt) wird es zerlegt und gibt unter anderem Schwefelalkali, welches mit Bleisalzen Schwefelblei und mit Nitroprussidnatrium die bekannte purpurrothe Farbe gibt.

5. Xanthinsteine. Diese sehr seltenen Concremente sind in der Grösse einer Erbse bis zu der eines Hühnereies gefunden worden. Sie haben eine glatte Oberfläche, eine mattweisse bis gelbliche Farbe, geringe Härte und zeigen beim Reiben Wachsglanz. Das Xanthin $C_5H_4N_4O_2$ ist in Aether und Alkohol unlöslich, in Wasser wenig, in Alkalien und Säuren hingegen leicht löslich. Zum Nachweis dieses Körpers wird der salpetersaure Auszug des Concrementes in einer Porzellanschale zur Trockne verdampft, wobei ein gelb gefärbter Rückstand bleibt. Lässt man nach dem Erkalten Natronlauge vorsichtig zufliessen, so tritt eine gelbrothe, beim Erwärmen violett bis purpurrothe Färbung auf.

Beobachtet wurden ferner noch in ganz vereinzelten Fällen Concremente bestehend aus Fibrin (Fibrinsteine), aus Fettsubstanzen bestehende (Urostealithe) und ein aus Indigo bestehendes von Ord beschriebenes Nieren-Concrement (Indigostein).

Gallenconcremente.

Die **Gallensteine** sind Concremente, deren hauptsächlichster Fundort die Gallenblase, bisweilen die Gallenwege und der Darmcanal bilden, wo sie frei liegen, selten an den Wandungen festhaften. Sie bilden je nach ihrer Zusammensetzung gelbe, braune oder fast schwarze sandartige Massen (Gallengries), oft Steine bis zur Grösse eines Hühnereies. Ebenso wie sie an Farbe und Grösse bedeutend wechseln, so zeigen sie auch verschiedene Gestalt; so kommen runde Formen mit glatter oder höckeriger Oberfläche vor, oder sie sind eckig, facettirt, durch die an den Berührungsstellen erfolgten Abplattungen polyedrisch. Auch ihre Anzahl ist bedeutenden Schwankungen unterworfen, sie kann in manchen Fällen Hunderte übersteigen.

Die Concremente enthalten vorzugsweise Cholesterin, Gallenfarbstoffe, Bilirubin, Biliverdin, Bilifuscin, Biliprasin und Bilihumin, ab und zu Gallensäuren (glykocholsaure und cholsaure Kalksalze), Fettsäuren und deren Salze und Mucin. Neben unorganischen Bestandtheilen, wie kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk und Magnesiasalzen, wurden die Metalle Eisen, Kupfer, Mangan und Zink gefunden. Je nach der Art der Hauptbestandtheile dieser Concremente kann man unterscheiden:

1. Cholesterinsteine. Sie kommen sowohl einzeln als in Mehrzahl vor, wechseln an Grösse, Form, Farbe und Structur wesentlich. Je nach ihrem Gehalt an Gallenfarbstoffen sind sie grauweiss oder gelblich weiss, rauh oder glatt, oft wachsglänzend, au der Oberfläche durchscheinend. Auf dem Durchschnitte nimmt man radiäre oder concentrische Schichtung meist um einen grösseren oder kleineren Kern von Pigmentkalk, Blutgerinsel wahr. Die Consistenz ist meistens weich, die Steine lassen sich mit dem Messer leicht durchschneiden. Vorhandensein von kohlensaurem Kalk oder schichtenweise Einlagerung von Pigmentkalk bewirken eine kreideartige Consistenz.

Das Cholesterin macht oft 64—98% der genannten Steine aus, bei Thieren kommt es selten vor. Es wird als ein einwerthiger Alkohol von der Formel $C_{25}H_{43}$ OH betrachtet. Dasselbe findet sich in fast allen thierischen Flüssigkeiten, im Blut, im Gehirn, im Eigelb ferner in Transsudaten, Cystenflüssigkeiten, Geschwülsten, bei Erkrankungen der Netzhaut, und mit höheren Fettsäuren als Ester im Wollfett (Lanolin). In Wasser, Säuren und Alkalien ist es unlöslich, leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform und Alkohol und krystallisirt aus wasserhaltigem Alkohol (oder Gemisch von gleichem Vol. Alkohol und Aether) in rhombischen, perlmutterglänzenden Tafeln mit einem Molekül H_2O, aus wasserfreiem Alkohol in feinen Nadeln. Bei 100° verliert es sein Krystallwasser, schmilzt bei 145° und destillirt fast unzersetzt bei 360°. Sein spec. Gewicht beträgt 1·046.

Versetzt man eine Lösung von Cholesterin in Chloroform mit dem gleichen Volumen conc. Schwefelsäure, so zeigt im durchfallenden Lichte die erstere blutrothe, die Schwefelsäure dunkelrothe Farbe, im auffallenden Lichte hingegen ist eine grüne Fluorescenz zu beobachten (Salkowski's Reaction).

Mikroskopisch lässt sich das Cholesterin leicht erkennen, indem man die Cholesterinlösung auf einem Objectträger auskrystallisiren lässt und dann Schwefelsäure (5 Theile conc. Schwefelsäure und 1 Theil Wasser) hinzubringt, worauf die Krystalle von den Rändern aus abschmelzen, indem sie sich allmählig gelb, karminroth und dann blau-violett färben.

2. Pigmentsteine. Concremente von meist braunrother, dunkelgrüner Farbe, oft metallisch glänzend, bestehen im Wesentlichen aus Gallenfarbstoffen (Bilirubin, manchmal mit geringen Mengen von Biliverdin und Bilifuscin), an Kalk gebunden. Pigmentsteine dieser Art sind im allgemeinen beim Menschen seltener, meist sehr klein, griesförmig, leicht zerreiblich und besitzen erdigen Bruch. Häufiger jedoch finden sich Concremente, in denen die Gallenfarbstoffcalciumverbindungen mit erheblichen Mengen von kohlensaurem Kalke gemengt

sind, ferner solche, die auf dem Durchschnitte hellglänzende Schichten oder Einlagerungen von Cholesterin zwischen mehr oder weniger erdigem Pigmentkalke erkennen lassen.

Die letztgenannten Steine sind an Form und Grösse ebenso abwechselnd, wie die Cholesterinsteine. Der Bilirubingehalt schwankt zwischen 28 und 61%.

3. Kalkconcremente. Weiss, gelblich oder grauweiss gefärbte Concremente, bestehend aus kohlensaurem Kalk, werden beim Menschen selten, häufiger bei Rindern gefunden.

Die Ursachen der Entstehung der Gallenconcremente sind noch nicht genügend erkannt. Von Wichtigkeit sind jedenfalls theilweise Verengerungen und Stauungen im System der Gallenwege, wodurch die Galle, deren feste Bestandtheile zwischen 10 und 18% schwanken, eingedickt werden kann. In Fällen, in denen durch entzündliche Bindegewebswucherungen Verengerung von Gallengängen eingetreten war, konnten in den diese begrenzenden Gallengängen verschiedene Concentrationen bis dickflüssige Galle mit bröckeligen Bestandtheilen wahrgenommen werden. Im Weiteren spielen chemische Veränderungen der Galle eine wichtige Rolle, wofür die Zusammensetzung der Gallensteine spricht. Durch die gallensauren Alkalien werden Cholesterin und die Gallenpigmente in Lösung gehalten; erfolgt nun eine vermehrte Resorption (Naunyn) der ersteren oder tritt aus irgend einem Grunde (Katarrh der Gallenblasenschleimhaut infolge Einwirkung von Bacterium coli commune) Zersetzung ein, so werden die genannten Stoffe ihres Lösungsmittels beraubt. Während Cholesterin als solches oft einen Hauptbestandtheil der Gallensteine bildet, kommt das Gallenpigment in den Concrementen nicht frei, sondern an Kalk gebunden (Pigmentkalk) vor. Kalk ist aber in der Galle unter gewöhnlichen Verhältnissen nur in ganz geringer Menge vorhanden, also müssen auch noch andere Factoren mitwirken, der Kalk muss der Galle zugeführt worden sein, wahrscheinlich von der Schleimhaut (Frerichs).

Naunyn fand bei Individnen, bei denen Gallensteine vorhanden waren, die Epithelien der Gallenblase verfettet; die Epithelzellen zeigten besonders in der Umgebung des Kernes reichliche und verschieden grosse Fettkügelchen. Aus den verfetteten Epithelzellen lösen sich Myelinklumpen los, die dann frei in der Galle herumschwimmen oder sich in grösseren Klumpen einer glasigen structurlosen Masse zusammenballen. Die Masse ist Cholesterin und bildet die erste Anlage zu den Gallensteinen. Neben diesen finden sich Haufen gequollener Epithelzellen, welche zu körniger, bräunlicher Masse zerfallen und solche Formen, die eine Scheidung in eine aus confluirenden Myelinformen bestehende Schale (Cholesterin) und eine centrale braune körnige Masse (Bilirubinkalk) erkennen lassen. Als eine häufigere Entstehungsart der Concremente nennt Naunyn die aus sedimentartigen Massen, welche sich für gewöhnlich in der Galle finden und aus Fett, Cholesterin, Bilirubinkalk, gallensauren Alkalien und eiweissartigen Substanzen, Schleim etc. bestehen.

Abgesehen von den chemischen und physikalischen Processen gibt es auch noch eine Reihe disponirender Ursachen, so das Lebensalter, unzweckmässige Ernährung, die Körperconstitution und Krankheiten der Leber und der Gallenwege.

Bezüglich der Analyse der genannten Concremente verweise ich auf die diesbezüglichen Werke von Hoppe-Seyler, Handbuch der physiolog- und patholog. chem. Analyse, Halliburton, O. Hammarsten, H. Tappeiner Anleitung zu chem. diagnostischen Untersuchungen etc.

J. BRANDL.

Cyan und Cyanverbindungen. Cyan (von κύανος, weil es mit Eisen blaue Verbindungen bildet) ist ein den Halogenen — Chlor, Brom, Jod, Fluor — sich ähnlich verhaltendes, aus Kohlenstoff und Stickstoff bestehendes Radical CN oder auch Cy, welches im freien Zustande nicht existirt.

Das in den Hochofengasen vorkommende Cyan ist seiner Zusammensetzung nach Dicyan C_2N_2: ein giftiges, stechend riechendes, mit purpurumsäumter Flamme brennendes Gas, welches durch Erhitzen von Quecksilbercyanid dargestellt werden kann:

$$Hg(CN)_2 = Hg + C_2N_2.$$

Dabei entsteht als Nebenproduct ein dunkelbraunes Pulver, das polymere Paracyan $(C_2N_2)_n$, welches beim stärkeren Erhitzen wieder in Cyan zerfällt.

$$(C_2N_2)_n = n(C_2N_2).$$

Da man auch aus Ammoniumoxalat durch Wasserabspaltung Cyan erhält,

$$\begin{array}{c} COONH_4 \\ | \\ COONH_4 \end{array} = \begin{array}{c} CN \\ | \\ CN \end{array} + 4H_2O$$

so ist dieser Körper als das Nitril (s. w. u.) der Oxalsäure aufzufassen, d. h. die beiden Cyangruppen sind (wie aus obiger Formel ersichtlich) durch Kohlenstoffbindung mit einander vereinigt.

Vom Standpunkte der Halogenverbindungen des Cyans aus erscheint das Cyangas als Cyancyanid.

Cyanverbindungen: Unter dieser Bezeichnung fasst man eine Classe stickstoffhaltiger organischer Verbindungen zusammen, die als charakteristischen Bestandtheil den, als einwerthiges Element fungirenden Atomcomplex CN (s. o. Cyan) enthalten.

Da der Kohlenstoff stets vierwerthig, der Stickstoff aber drei- oder fünfwerthig auftritt, so kann die Gruppe CN in 2 verschiedenen Modificationen existiren, nämlich $—C\equiv N$ oder $C\equiv N—$, die sich dadurch von einander unterscheiden, dass die zur Bindung anderer Elemente oder Radicale dienende freie Werthigkeit im ersteren Falle am Kohlenstoff, im andern Falle am Stickstoffatome sich befindet.

Von diesen beiden Modificationen der CN-Gruppe leiten sich zwei verschiedene isomere Reihen von Cyanverbindungen ab, nämlich echte Cyanverbindungen oder Cyanide und Isocyanverbindungen oder Isocyanide. Dieser Unterschied tritt indessen erst bei den Verbindungen der CN-Gruppe mit organischen Radicalen (s. u. Nitrile und Isonitrile) scharf hervor.

Wie die Halogene Chlor, Brom, Jod, Fluor sich mit einem Atom Wasserstoff zu den entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren vereinigen, so liefert die CN-Gruppe mit Wasserstoff eine ganz analoge Verbindung, den

Cyanwasserstoff, auch Cyanwasserstoffsäure oder Blausäure[1]) genannt.

Eigenschaften: Der Cyanwasserstoff ist eine farblose, bei 26·5 C. siedende, brennbare Flüssigkeit von betäubend bittermandelartigem Geruch. Sein chemischer Charakter ist der einer einbasischen (schwachen) Säure, welche sich Metalloxyden gegenüber wie eine Halogenwasserstoffsäure verhält z. B.

$$\underset{\text{Zinkoxyd}}{ZnO} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{2HCl} = \underset{\text{Chlorzink}}{ZnCl_2} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

$$\underset{\text{Zinkoxyd}}{ZnO} + \underset{\text{Cyanwasserstoff}}{2HCN} = \underset{\text{Cyanzink}}{Zn(CN)_2} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O.}$$

Die entstehenden Salze heissen Cyanide.

Der Cyanwasserstoff und seine, ebenfalls stark giftigen, wässerigen Lösungen zersetzen sich mehr oder minder rasch unter Abscheidung brauner Flocken und Bildung von ameisensaurem Ammoniak. Während ein geringer Zusatz von Mineralsäuren die Haltbarkeit der Blausäure erhöht, wird durch Erwärmen mit starken Mineralsäuren oder durch Kochen mit Aetzalkalien die Umwandlung des Cyanwasserstoffs in ameisensaures Ammoniak beschleunigt. Aus diesem Grunde und weil das oben genannte Salz sich durch Erhitzen unter Wasserabspaltung in Cyanwasserstoff überführen lässt ($H—COONH_4 = HCN + 2H^2O$), ist letzterer als das Nitril (s. w. u.) der Ameisensäure aufzufassen und als Formonitril zu bezeichnen. — Wasserstoff in conditione nascendi führt den Cyanwasserstoff in Methylamin über ($HCN + 4H = CH_3.NH_2$).

Darstellung: Cyanwasserstoff (Blausäure) kann zwar durch Einwirkung von Salzsäure auf Cyankalium ($HCl + KCN = HCN + KCl$) und andere Cyanide erhalten werden, die gewöhnliche Art der Darstellung aber ist die Destillation von Blutlaugensalz (Ferrocyankalium) mit Schwefelsäure:

$$\underset{\text{Ferrocyankalium}}{2K_4Fe(CN)_6} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{3H_2SO_4} = \underset{\text{Kaliumferro-eisencyanür}}{K_2Fe_2(CN)_6} + \underset{\text{Kaliumsulfat}}{3K_2SO_4} + \underset{\text{Blausäure.}}{6HCN.}$$

---

[1]) Vergl. auch den Artikel: Blausäure im Bd. Pharmakologie und Toxikologie.

Man übergiesst 10 Theile grob gepulvertes gelbes Blutlaugensalz in einem mit Kühler verbundenen Kolben mit einem erkalteten Gemische von 7 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 30—40 Theilen Wasser und destillirt vorsichtig bei guter Kühlung. Das Destillat ist wasserhaltige Blausäure von wechselnder Stärke. Soll dagegen reiner Cyanwasserstoff (sogenannte wasserfreie Blausäure) dargestellt werden, so wird die Schwefelsäure nur mit der doppelten Wassermenge verdünnt, der entweichende Dampf durch einen mit Chlorcalcium gefüllten (auf etwa 30° C. erwärmten) Trockenapparat geleitet und in einer, durch eine Kältemischung stark abgekühlten Vorlage verdichtet. Blausäure darf nur in gut ventilirten Räumen und bei Anwendung aller Vorsichtsmassregeln dargestellt werden!

Will man sich schnell und ohne Apparate verdünnte Blausäure bereiten, so füllt man eine Flasche nahezu mit einer Lösung von 9 Theilen Weinsäure in 60 Theilen Wasser, setzt 4 Theile Cyankalium hinzu und schüttelt die mit einem Korke wohl verschlossene Flasche gut um. Beim Stehen bildet sich ein Niederschlag von Weinstein ($KCN + C_4H_6O_6 = HCN + C_4H_5KO_6$), von dem man die überstehende (natürlich weinsteinhaltige) Blausäurelösung abgiesst.

Wie das Cyan (s. dort), so hat auch der Cyanwasserstoff die Fähigkeit, sich zu polymerisiren. Bleiben wässerige, mit einem Alkali versetzte Lösungen von Blausäure sich selbst überlassen, so verdreifacht sich ihr Moleculargewicht und es entsteht Tricyanwasserstoff $(HCN)_3$, eine krystallisirbare Verbindung, die sich beim Erhitzen explosionsartig in einfachen Cyanwasserstoff zersetzt: $(HCN)_3 = 3HCN$. Die Wirkungen des Tricyanwasserstoffs auf den Organismus sind noch nicht festgestellt (Kobert, Intoxicationen).

Cyanmetalle. Cyanide und Doppelcyanide.

Die Cyanmetalle oder Cyanide stehen zum Cyanwasserstoff in demselben Verhältnis wie z. B. die Chlormetalle oder Chloride zum Chlorwasserstoff:

HCl	KCl	HCN	KCN.
Chlorwasserstoff	Chlorkalium	Cyanwasserstoff	Cyankalium.

Die Cyanmetalle sind also Salze der Cyanwasserstoffsäure und schliessen sich denjenigen der Halogenwasserstoffsäuren an.

Die Cyanide der Alkalimetalle entstehen, wenn stickstoffhaltige organische Stoffe bei Gegenwart von Alkalien geglüht werden oder wenn man Stickstoffgas über glühende Gemenge von Kohle und Alkalien leitet. So bildet sich z. B. beim Erhitzen stickstoffhaltiger organischer Substanzen mit kohlensaurem oder metallischem Kalium Cyankalium: ein Vorgang, auf welchem, nebenbei bemerkt, die Lasseigne'sche Reaction auf Stickstoff in organischen Verbindungen beruht.

Der Typus und wichtigste Repräsentant der Alkalicyanide ist das

Cyankalium oder Kaliumcyanid KCN. Eigenschaften: Es krystallisirt in farblosen Würfeln oder Octaëdern, kommt aber meist in weissen undurchsichtigen Stücken oder Stangen in den Handel. An der Luft wird das Salz feucht und riecht (in Folge des zersetzenden Einflusses der atmosphärischen Kohlensäure) nach Blausäure. — In Wasser und verdünntem Alkohol löst es sich sehr leicht mit stark alkalischer Reaction, die wässerige Lösung ist indessen nicht haltbar (Zersetzung in Ammoniak und ameisensaures Kali). Bei Luftabschluss ist das Cyankalium unzersetzt schmelzbar, bei Luftzutritt aber oder in Gegenwart von Metalloxyden nimmt es Sauerstoff auf (Bildung von cyansaurem Kalium KCNO) und wird deshalb häufig als Reductionsmittel benutzt. Schwefelmetalle werden von schmelzendem Cyankalium (unter Bildung von Schwefelcyankalium KCNS) gleichfalls zu Metallen reducirt.

Darstellung: Das reinste Cyankalium erhält man durch Einleiten von Cyanwasserstoff in alkoholische Kalilauge ($HCN + KOH = KCN + H_2O$), Waschen des entstandenen Krystallbreies mit starkem Alkohol und Trocknen zwischen Fliesspapier.

Technisch wird das Cyankalium nach (Liebig) durch Zusammenschmelzen von entwässertem Blutlaugensalz (s. u. Ferrocyanide) mit kohlensaurem Kalium gewonnen ($K_4Fe(CN)_6 + K_2CO_3 = 5KCN + KCNO + CO_2 + Fe$). Die für dieses Fabrikat

charakteristische Beimengung von cyansaurem Kalium kann durch Schmelzen mit Kohle beseitigt werden ($KCNO + C = KCN + CO$). Blutlaugensalz für sich in einem eisernen Tiegel auf Rothglut so lange erhitzt, bis die Gasentwickelung (Stickstoff) aufgehört hat, liefert ebenfalls Cyankalium ($K_4Fe(CN)_6 = 4KCN + 2N + FeC_2$), welches vom Bodensatze (Kohleeisen) durch Abgiessen und Auskochen mit Alkohol getrennt wird.

Das Cyankalium findet eine sehr ausgedehnte technische Verwendung bei der Reduction von Metalloxyden, bei der galvanischen Vergoldung und Versilberung, in der Photographie und analytischen Chemie. Grosse Mengen werden jetzt auch zur Gewinnung von Gold durch Extraction des goldführenden Sandes (namentlich in Transvaal) verbraucht.

Cyannatrium und Cyanammonium (in den Waschwässern der Leuchtgasfabriken*) enthalten) sind dem Cyankalium in Eigenschaften und Wirkungen sehr ähnlich.

Die Cyanide der Schwermetalle sind in Wasser meist unlöslich und werden deshalb in der Regel durch Fällung der entsprechenden Metallsalzlösungen mittelst Cyankaliumlösung erhalten. Die anfangs entstehenden Niederschläge lösen sich aber bei weiterem Zusatz des Fällungsmittels wieder auf, indem sich eigenthümliche Doppelsalze — Doppelcyanide — der unlöslichen Cyanmetalle mit Cyankalium bilden.

So gibt z. B. Nickelsulfatlösung mit Cyankalium einen apfelgrünen Niederschlag von Cyannickel $Ni(CN)_2$, der sich in Cyankaliumlösung unter Bildung von Kaliumnickelcyanid $Ni(CN)_2.2\,KCN$ wieder löst. — Unter denselben Bedingungen und aus demselben Grunde geben Silber- und Zinklösungen mit Cyankalium weisse Fällungen von Silbercyanid $AgCN$ (dem Chlorsilber sehr ähnlich) und Zinkcyanid $Zn(CN)_2$, die sich mit Cyankalium zu Kaliumsilbercyanid $AgCN.KCN$ und Kaliumzinkcyanid $Zn(CN)_2.2KCN$ verbinden.

Quecksilbercyanid $Hg(CN)_2$ und Goldcyanid $Au(CN)_3$ sind in Wasser löslich und entstehen deshalb nicht durch Fällung mit Cyankalium, verbinden sich aber mit diesem ebenfalls zu Doppelcyaniden.

Alle Cyanmetalle, die einfachen sowohl wie die Doppelcyanide, sind starke Gifte, da sie meist schon in der Kälte durch verdünnte Säuren unter Entwickelung von Blausäure zersetzt werden. Ausgenommen sind hiervon die Doppelcyanide einiger Metalle z. B. des Eisens, Kobalts und Platins, die unter den angegebenen Bedingungen keine Blausäure liefern, sondern Säuren mit besonderen metallhaltigen Radicalen (vergl. weiter unten die Ferro- und Ferricyanverbindungen).

Zur Erkennung der Blausäure und ihrer Salze (der Cyanide) bedient man sich gewöhnlich der Berlinerblaureaction, welcher die Blausäure ihren Namen verdankt. Die zu prüfende Flüssigkeit wird mit Kalilauge stark alkalisch gemacht, mit etwas Eisenvitriollösung versetzt und kurze Zeit digerirt. Hierauf fügt man etwas Eisenchloridlösung und Salzsäure bis zur stark sauren Reaction hinzu, wobei beim Vorhandensein von Blausäure oder eines Cyanids ein tiefblauer Niederschlag (Berlinerblau) oder wenigstens eine grünliche Flüssigkeit entsteht, aus der sich nach kürzerer oder längerer Zeit blaue Flocken abscheiden.

Vergl. im Uebrigen weiter unten: Gerichtlich-chemischer Nachweis von Blausäure und Cyanverbindungen.

Cyanverbindungen der Halogene.

Bei Einwirkung von Chlor, Brom und Jod auf Cyanide entstehen: Chlorcyan $ClCN$, eine stechend riechende, schon bei 15° C. siedende, sehr giftige Flüssigkeit; Bromcyan $BrCN$ und Jodcyan JCN, beides leicht flüchtige zarte Krystalle. Jodcyan, eine nicht gerade seltene Verunreinigung des käuflichen Jods, findet als Antiparasiticum bei Thiersammlungen Anwendung; es ist ein Blutgift, wirkt aber viermal schwächer als die entsprechende Menge Blausäure (Kobert, Intoxicationen).

Bei Einwirkung von Chlorcyan auf Ammoniak entsteht Cyanamid $CN.NH_2$, eine krystallinische Substanz, welche gleichzeitig den Charakter einer schwachen Base und einer Säure besitzt.

---

*) Die Gewinnung von Cyanpräparaten aus der »Reinigungsmasse« der Gasfabriken bildet seit einigen Jahren einen besonderen Industriezweig.

Cyanverbindungen einwerthiger Alkoholradicale. Nitrile und Isonitrile.

Je nachdem das mit der CN-Gruppe verbundene Radical an das Kohlenstoff- oder an das Stickstoffatom derselben angelagert ist, entstehen 2, nach Eigenschaften und Umsetzungen ganz verschiedene, isomere Reihen von Cyanverbindungen, nämlich

a) Nitrile, auch Säurenitrile oder Alkylcyanide genannt, leiten sich von der allgemeinen Formel R.CN ab, d. h. das Alkoholradical (R) ist mit dem Kohlenstoffatome der CN-Gruppe verbunden und bleibt mit diesem bei allen Reactionen vereinigt. Nitrile heissen diese Körper, weil sie durch Wasserabspaltung aus den Ammoniumsalzen einbasischer Säuren entstehen, wie z. B.:

$$\underset{\text{Ammoniumacetat}}{CH_3.COONH_4} = \underset{\text{Acetonitril}}{CH_3.CN} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O}$$

und sich andererseits auch wieder leicht (durch Erhitzen mit Wasser) in die Ammoniumsalze der betreffenden einbasischen Säuren zurück verwandeln lassen, wie z. B.

$$\underset{\text{Acetonitril}}{CH_3.CN} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} = \underset{\text{Ammoniumacetat.}}{CH_3.COONH^4.}$$

Die Nitrile sind ätherartig riechende, destillirbare, in Wasser meist wenig lösliche Flüssigkeiten, deren physiologische Eigenschaften noch wenig erforscht zu sein scheinen (Kobert, Intoxicationen). Einige derselben sind nebensächliche Bestandtheile des (durch Destillation von Knochen gewonnenen) Thieröls. Beim Glühen abgedampfter Melassenschlempe entsteht neben Holzgeist vorwiegend Acetonitril; im rohen Allylsenföl kommt Crotonitril (Cyanallyl $C_3H_5.CN$) vor.

In naher Beziehung zum Acetonitril steht die Knallsäure*) (Nitroacetonitril $CH_2(NO_2)CN$) deren Salze (Fulminate) durch Stoss und Schlag, sowie beim Erhitzen mit starkem Knalle explodiren. Das Knallquecksilber ($C_2(NO_2)HgN$ dient zum Füllen von Zündhütchen, Dynamitpatronen u. dgl.; noch explosiver ist das Knallsilber $C_2Ag_2N_2O_2$.

b) Isonitrile (Carbylamine): allgemeine Formel CN.R, also Cyanverbindungen, in denen das Stickstoffatom die Bindung zwischen der CN-Gruppe und den mit ihr vereinigten Radicalen übernimmt. Bei Zersetzungen dieser Substanzen trennt sich deshalb der Kohlenstoff des Radicals von demjenigen der Cyangruppe, so z. B. beim Erhitzen mit Wasser in Gegenwart von Alkalien:

$$\underset{\text{Isoacetonitril Methylcarbylamin}}{CN.CH_3} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} = \underset{\text{Ameisensäure}}{CH_2O_2} + \underset{\text{Methylamin.}}{CH_3.NH_2.}$$

Die Isonitrile sind flüchtige, destillirbare, sehr giftige Flüssigkeiten, die an ihrem höchst unangenehmen Geruche leicht erkannt werden. Ihre Entstehung beim Erhitzen von Chloroform mit primären Aminbasen und alkoholischer Kalilauge:

$$\underset{\text{Chloroform}}{CHCl_3} + \underset{\text{Anilin}}{C_6H_5.NH_2} + \underset{\text{Kalihydrat}}{3\,KOH} = \underset{\text{Isobenzonitril}}{C_6H_5.NC} + \underset{\text{Chlorkalium}}{3\,KCl} \quad \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O}$$

benutzt man vice versa zum Nachweise von Chloroform und primären Aminen (Hofmann'sche Reaction).

Verschiedene Glieder der Isonitrilreihe scheinen als Bestandtheile von Drüsensecreten im Thierreiche vorzukommen. Methylcarbylamin $CN - CH^3$ ist im Krötengifte enthalten (Kobert, Intoxicationen).

Ferro- und Ferricyanverbindungen.

Da die Doppelcyanide des Eisens, wie schon erwähnt, im Gegensatz zur Mehrzahl der übrigen Doppelcyanide durch verdünnte Mineralsäuren bei

*) Gegenwärtig bringt man die Knallsäure in Beziehung zur Gruppe der Oxime (Producte der Einwirkung von Hydroxylamin auf Aldehyde und Ketone).

gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt werden und das Eisen in ihnen durch die gewöhnlichen Reagentien nicht nachweisbar ist, so betrachtet man sie als Verbindungen eines besonderen eisenhaltigen Radicales $Fe(CN)_6$, welches, je nachdem es vier- oder dreiwerthig auftritt, als Ferrocyan, bez. Ferricyan bezeichnet wird.

Die sich davon ableitenden Ferro- und Ferricyanverbindungen sind nicht giftig; ihre wichtigsten Vertreter sind:

Ferrocyankalium (Kaliumeisencyanür) oder gelbes Blutlaugensalz $K_4Fe(CN)_6 + 3\,H_2O$, so genannt, weil es früher durch Erhitzen von Blut mit Pottasche hergestellt wurde. Jetzt gewinnt man es technisch durch Zusammenschmelzen von stickstoffhaltigen Abfällen — Horn, Haaren, Leder, wollenen Lumpen u. s. w. — mit kohlensaurem Kalium unter Zusatz von Eisen. Es entsteht auch beim Vermischen von Eisenvitriol mit Cyankaliumlösung.

Eigenschaften: Ferrocyankalium bildet gelbe, tafelförmige Krystalle, die sich in Wasser leicht, in Alkohol nicht lösen. Concentrirte Salzsäure zersetzt das Ferrocyankalium in Chlorkalium und Ferrocyanwasserstoff $H_4Fe(CN)_6$, welcher den Charakter einer starken Säure besitzt und in feinen, leicht veränderlichen nadelförmigen Krystallen krystallisirt.

Salpetersäure verwandelt das Ferrocyankalium in Nitroprussidwasserstoffsäure, deren Natriumsalz $Fe(CN)_5NO.Na_2 + 2\,H_2O$ in rothen Prismen krystallisirt und ein sehr empfindliches Reagens auf Schwefelalkalien bezw. Schwefelwasserstoff in alkalischer Lösung ist (purpurviolette Färbung).

Mit den Salzen schwerer Metalle gibt Ferrocyankalium Niederschläge, die zum Theil charakteristisch gefärbt sind und zur Erkennung der betreffenden Metalle dienen; so liefern z. B. Kupfersalze einen braunrothen Niederschlag von Ferrocyankupfer (Hatchettsbraun) $Cu_2Fe(CN)_6$, Zinksalze eine weisse Fällung von Ferrocyanzink $Zn_2Fe(CN)_6$, Eisenoxydsalze einen dunkelblauen, Eisenoxydulsalze einen weissen, an der Luft blau werden Niederschlag. Das Ferrocyankalium ist also auch ein geeignetes Mittel zur Unterscheidung der Oxydul- und Oxydsalze des Eisens.

Ferrocyaneisen (Berlinerblau), $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, ist der bekannte tiefblaue Niederschlag, welchen Ferrocyankalium in Eisenoxydsalzlösungen hervorbringt. Im trockenen Zustande stellt es ein dunkelblaues, kupferglänzendes, in Wasser und verdünnten Mineralsäuren unlösliches Pulver dar. Eine Lösung von Berlinerblau in Oxalsäure war als blaue Tinte im Gebrauch. Das wasserlösliche Berlinerblau ist Kaliumferrocyaneisen $K_2Fe_2[Fe(CN)_6]_2$ und entsteht beim Eingiessen von Ferro- oder Ferricyankalium in überschüssige Eisenoxyd-, bezw. Oxydulsalzlösungen.

Erkennung: Berlinerblau und damit gefärbte Gegenstände werden durch Kali- oder Natronlauge unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat entfärbt; Salzäure stellt den Farbstoff wieder her.

Ferricyankalium (Kaliumeisencyanid) oder rothes Blutlaugensalz $K_3Fe(CN)_6$, wird durch Einleiten von Chlorgas in gelbe Blutlaugensalzlösung erhalten und bildet dunkelrothe, in Wasser leicht lösliche prismatische Krystalle.

In alkalischer Lösung wirkt das Ferricyankalium kräftig oxydirend; concentrirte Salzsäure scheidet daraus Ferricyanwasserstoff $H_3Fe(CN)_6$ ab.

Mit Eisenoxydulsalzen erzeugt Ferricyankalium einen dunkel blauen, dem Berlinerblau ganz ähnlichen Niederschlag von TURNBULL'schem Blau, in Eisenoxydsalzen ruft es nur eine braune Färbung hervor. Vergleiche das Verhalten des Ferrocyankaliums gegen Eisensalze.

Cyansäure und Cyanursäure.

Beim Schmelzen mit Metalloxyden wird das Cyankalium zu Kaliumcyanat KCNO oxydirt, aus welchem sich aber die Cyansäure HCNO wegen

ihrer Zersetzlichkeit nicht abscheiden lässt. Man erhält sie durch trockene Destillation der polymeren Tricyan- oder Cyanursäure ($C_3N_3O_3H_3$ = 3CNOH), welche beim Erhitzen von Harnstoff entsteht und in farblosen Nadeln krystallisirt.

Die Cyansäure ist eine farblose, stechend riechende, stark saure Flüssigkeit, die bei 0° langsam, oberhalb dieser Temperatur aber mit explosionsartiger Heftigkeit sich in eine weisse porzellanartige Masse, das polymere Cyamelid, verwandelt. — Aus Ammoniumcyanat erhielt Wöhler (1828) zum ersten Male künstlichen Harnstoff:

$$\underset{\text{Ammoniumcyanat}}{CNO.NH_4} = \underset{\text{Harnstoff.}}{CO.(NH_2)_2.}$$

Von der Cyansäure leiten sich durch Austausch des Wasserstoffatoms gegen Alkoholradicale (R) zwei isomere Reihen von zusammengesetzten Aethern ab: 1. Cyansäureester oder Cyanätholine CNOR, und 2. Isocyansäureester CONR.

Schwefelcyan- oder Rhodanverbindungen.

a) Rhodanmetalle oder Rhodanide.

Die Cyanide vereinigen sich leicht mit Schwefel und gehen dadurch in Sulfocyanide oder Rhodanide über. Schmilzt man Cyankalium mit Schwefel oder dampft man seine wässerige Lösung mit gelbem Schwefelammonium ein, so erhält man

Rhodankalium, CNSK. Lange, wasserhelle, zerfliessliche Prismen oder Nadeln, welche sich in Wasser mit starker Abkühlung lösen. Beim Mischen von 150 Theilen Rhodankalium mit 100 Theilen Wasser von 10—11° C sinkt die Temperatur auf — 23 bis 24° C. Das Salz wird deshalb zweckmässig als Mittel zur Kälteerzeugung benutzt. Ausserdem ist es ein höchst empfindliches Reagens auf Eisenoxydsalze, mit denen es eine blutrothe Färbung (Eisenrhodanid) liefert. Da nur unorganische Eisenoxydsalze diese Reaction geben, so bildet das Rhodankalium in Verbindung mit organischen Eisenoxydsalzen weiterhin ein Mittel zur Erkennung von Mineralsäuren (vergleiche gerichtliche Chemie, Nachweis von Mineralsäuren).

Rhodanammonium $CNSNH_4$. Farblose, zerfliessliche Tafeln. Das Salz entsteht beim Vermischen von Blausäure mit gelbem Schwefelammonium und beim Erwärmen eines Gemisches von Schwefelkohlenstoff und alkoholischem Ammoniak; es wird in der analytischen Chemie gebraucht.

Bemerkenswerth ist das spurenweise Vorkommen von Rhodanalkalien im Speichel und im Harn von Menschen, Pferden, Rindern, Hunden u. s. w.

Die Rhodanide der schweren Metalle sind, mit Ausnahme derjenigen des Bleis, Kupfers, Silbers und Quecksilbers, in Wasser, meist auch in Alkohol löslich. Rhodanquecksilber wird wegen seiner Eigenthümlichkeit, beim Erhitzen bedeutend anzuschwellen, zu „Pharaoschlangen“ und ähnlichen Spielereien verwendet, die indessen wegen der dabei sich entwickelnden Quecksilberdämpfe als sanitär gefährlich zu bezeichnen sind. Alle Rhodanmetalle sind giftig.

Erkennung: Eisenchlorid erzeugt in den wässerigen Lösungen der Rhodanide eine bluthrothe Färbung von Eisenrhodanid.

Rhodanwasserstoff, CNSH. Gelbliche, saure, stechend riechende, nur in verdünnter wässeriger Lösung haltbare Flüssigkeit; concentrirte Lösungen zersetzen sich unter Bildung von Blausäure und Abscheidung gelber Krystalle von Perthiocyansäure $C_2N_2S_3H_2$. Rhodanwasserstoff erhält man durch Zersetzen von Rhodanquecksilber durch Salzsäure.

b) Rhodanverbindungen einwerthiger Alkoholradicale.

Wird im Rhodanwasserstoff das Wasserstoffatom durch einwerthige Alkoholradicale ersetzt, so entstehen, je nachdem dieses Radical an das Schwefelatom oder an das Stickstoffatom tritt, zwei isomere Reihen von Verbindungen:

1. Normale zusammengesetzte Aether (Ester, Alkylrhodanide), welche den Rhodanmetallen analog zusammengesetzt sind z. B.

$$\underset{\text{Kaliumrhodanid.}}{CNSK} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Aethylrhodanid.}}{CNS.C_2H_5}$$

Die Alkylrhodanide entstehen u. a. durch Einwirkung von Chlorcyan auf Mercaptide z. B.

$$\underset{\text{Bleimercaptid.}}{(C_2H_5.S)Pb} + \underset{\text{Chlorcyan.}}{2ClCN} = \underset{\text{Aethylrhodanid.}}{2CN.S.C_2H_5} + \underset{\text{Chlorblei.}}{PbCl_2}$$

Es sind eigenthümlich (lauchartig) riechende destillirbare Flüssigkeiten.

2. Senföle (Alkylthiocarbimide): Verbindungen von der allgemeinen Formel CSNR, die sich somit von einer bis jetzt nicht bekannten Isorhodanwasserstoffsäure CS.NH ableiten. Eine ihrer allgemeinen Bildungsweisen ist die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf primäre Aminbasen z. B.

$$\underset{\text{Schwefelkohlenstoff.}}{CS_2} + \underset{\text{Aethylamin.}}{C_2H_5.NH_2} = \underset{\text{Aethylsenföl.}}{CSNC_2H_5} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff.}}{H_2S}$$

Die Senföle sind stechend riechende, destillirbare, auf der Haut Blasen ziehende Flüssigkeiten; ihr Hauptvertreter ist das

Allylsenföl (gewöhnliche oder aetherische Senföl) $CSNC_3H_5$, welches durch Destillation des Samens vom schwarzen Senf (Sinapis nigra) oder des Sareptasenfs (S. juncea) mit Wasser gewonnen wird, wobei das im Senfsamen enthaltene myronsaure Kalium durch ein gleichzeitig vorhandenes Ferment (Myrosin) im Sinne folgender Gleichung gespalten wird:

$$\underset{\text{Myronsaures Kalium.}}{C_{10}H_{18}KNS_2O_{10}} = \underset{\text{Allylsenföl.}}{CSN.C_3H_5} + \underset{\text{Traubenzucker.}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Saures schwefelsaures Kalium.}}{KHSO_4}$$

(Vergl. Allylverbindungen S. 182).

Gerichtlich-chemischer Nachweis von Blausäure und anderen Cyanverbindungen.[1])

In dem Abschnitte „Cyanverbindungen“ ist schon erwähnt, dass gewisse Doppelcyanide, von denen hier namentlich die Ferro- und Ferricyanverbindungen in Frage kommen, nicht giftig sind, weil sie unter der Einwirkung verdünnter Säuren bei gewöhnlicher Temperatur keine Blausäure entwickeln. Dieselben Substanzen aber, z. B. gelbes und rothes Blutlaugensalz, liefern bei der üblichen Methode zum Nachweise von Blausäure und Cyaniden blausäurehaltige Destillate und können deshalb zu verhängnisvollen Irrthümern Veranlassung geben.

Sind auch die Fälle sehr selten, in denen ein Untersuchungsmaterial Ferro- oder Ferricyanverbindungen allein oder neben Blausäure, bezw. neben giftigen Cyaniden enthält, so hat der chemische Experte doch mit dieser Möglichkeit zu rechnen und bei der Untersuchung auch auf die erwähnten ungiftigen Doppelcyanide, sowie auf die Schwefelcyan- oder Rhodanverbindungen Rücksicht zu nehmen, aus deren Vorhandensein ebenfalls ein irrthümlicher Rückschluss auf eine thatsächlich nicht vorliegende Blausäurevergiftung gezogen werden könnte.

Vorprüfung.

1. Blausäure, Cyankalium und ähnliche leicht zersetzliche (giftige) Cyanide machen sich oft schon bei der Section der Leiche oder beim Oeffnen der die Untersuchungsobjecte enthaltenden Gefässe, durch den unverkennbaren Bittermandelgeruch bemerkbar, besonders beim Ansäuern mit Weinsäure und gelindem Erwärmen.

Versagt die Geruchsprobe, so bringt man einen Theil des Untersuchungsmateriales in einen Kolben und befestigt in dessen Halse mittelst eines lose

---

[1]) G. Baumert, Lehrbuch der gerichtlichen Chemie. Braunschweig 1891.

schliessenden Korkes einen Papierstreifen, welcher mit frisch bereiteter Guajakharztinctur (1:10) getränkt und nach dem Trocknen an der Luft mit einer sehr verdünnten Kupfervitriollösung (1:1000) befeuchtet ist. Färbt sich dieses Guajak-Kupferpapier blau, so kann diese Reaction (die mit der Blausäure an sich nichts zu thun hat, sondern auf der ozonisirenden Wirkung der Blausäuredämpfe beruht und daher auch anderen ozonbildenden Substanzen zukommt) allerdings als ein Hinweis auf Blausäure betrachtet werden, ist aber natürlich noch kein Beweis dafür. Viel eher wird durch den negativen Ausfall der Guajak-Kupferreaction die Abwesenheit von Blausäure und deren Salzen bewiesen.

2. Ferro- oder Ferricyanide, also gelbes und rothes Blutlaugensalz, Berlinerblau und ähnliche Substanzen ertheilen den Untersuchungsobjecten gewöhnlich schon eine verdächtige Färbung. Zur Prüfung auf gelbes oder rothes Blutlaugensalz versetzt man einen Theil des wässerigen, mit Salzsäure angesäuerten Auszuges mit Eisenchlorid, den anderen mit Eisenvitriol. Ein dabei entstehender dunkelblauer Niederschlag zeigt im ersten Falle das gelbe, im letzten Falle das rothe Blutlaugensalz an.

3. Rhodanverbindungen erkennt man im wässerigen, salzsauren Auszuge des Untersuchungsobjectes leicht an der blutrothen Färbung (Eisenrhodanid) beim Zusatze vom Eisenchlorid. Rhodanverbindungen kommen spurenweise im Speichel und Harn normal vor.

Hauptprüfung.

a) Bei Abwesenheit von Ferro- und Ferricyan- sowie von Rhodanverbindungen.

Das zerkleinerte, mit Wasser verdünnte und mit Weinsäure angesäuerte, Untersuchungsmaterial wird in einem Kolben oder einer Retorte, die einerseits mit einem Liebig'schen Kühler, andererseits mit einem Kipp'schen Kohlensäureentwickler in Verbindung steht, auf dem Wasserbade der Destillation unterworfen, während ein langsamer Strom von Kohlensäure durch die Masse hindurchstreicht. Das Destillat fängt man in kleinen Portionen gesondert auf und erkennt darin (ausser an dem Geruch und durch die Guajak-Kupferprobe) die Blausäure durch folgende Reactionen:

1. Berlinerblaureaction. Vergl. weiter oben „Cyanverbindungen“ Seite 334. Die dabei zu benützende Alkalilauge darf für sich allein in analoger Weise geprüft, keine Reaction geben.

2. Rhodanreaction (Liebig): Eine Probe des zu prüfenden Destillates wird. mit einigen Tropfen Natronlauge und gelbem Schwefelammonium vermischt, auf dem Wasserbade eingedampft. War Blausäure vorhanden, so gibt die wässerige, salzsaure Lösung des Verdampfrückstandes mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung. Vergl. Rhodanverbindungen. Auch bei dieser Reaction muss man sich in analoger Weise von der Reinheit der Reagentien überzeugen.

3. Nitroprussidreaction (Vortmann): Die zu prüfende Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen Kaliumnitrit, 2—4 Tropfen Eisenchlorid und so viel verdünnter Schwefelsäure vermischt, bis die gelbbraune Färbung eben in Hellgelb übergeht. Alsdann erhitzt man zum Sieden, kühlt sogleich ab, setzt etwas Ammoniak zu, filtrirt und fügt zum Filtrate 1—2 Tropfen stark verdünntes farbloses Schwefelammonium. Eine violette, bald in Blau, Grün und Gelb übergehende Färbung zeigt das ursprüngliche Vorhandensein von Blausäure (die bei obiger Behandlung in Nitroprussidkalium übergeführt wurde) an.

4. Silberreaction: Fügt man zu einer weiteren Probe des Destillates einige Tropfen verd. Salpetersäure und Silbernitrat, so entsteht bei Gegenwart von Blausäure ein weisser flockiger, lichtbeständiger Niederschlag, der sich in Ammoniak und Kalilauge leicht auflöst. Diese Reaction ist nur bei Abwesenheit von Salzsäure und Chloriden beweisend und kann dann auch zur quantitativen Bestimmung des Blausäuregehaltes benutzt werden.

Corpus delicti: Cyansilber oder Berlinerblau.

b) Bei Anwesenheit von Ferro- und Ferricyaniden oder von Rhodanverbindungen prüft man auf Blausäure und leicht zersetzliche (giftige) Cyanide in derselben Weise, wie bei *a*, nur mit dem

Unterschiede, dass das zuerst mit Weinsäure angesäuerte Untersuchungsmaterial mit Soda wieder schwach alkalisch gemacht wird. Findet man in den hierbei erhaltenen Destillaten mittelst der obigen Reactionen Blausäure, so stammt dieselbe nur von ursprünglich im Untersuchungsobjecte vorhanden gewesener Blausäure oder von leicht zersetzlichen (giftigen) Cyaniden her, da nur solche in alkalischer Lösung durch Kohlensäure unter Entwickelung von Blausäure zersetzt werden.

Die weitere Frage nun, ob die im speciellen Falle aufgefundene Blausäure als solche in dem Untersuchungsobjecte vorhanden war oder ob sie, was wahrscheinlicher, aus dem leichter zugänglichen Cyankalium stammt, lässt sich analytisch nicht beantworten, weil das Kalium ein sehr häufiger Bestandtheil thierischer und pflanzlicher Stoffe ist.

Findet sich dagegen im Destillationsrückstande ein Metall, welches, wie z. B. Kupfer, Zink, Quecksilber, Silber, Gold, nach Lage der Sache kein normaler Bestandtheil des Untersuchungsmateriales ist, so wäre die Annahme zulässig, dass in demselben das Cyanid des betreffenden Metalles oder sein Cyankaliumdoppelsalz — z. B. Kaliumsilbercyanid — vorhanden ist.

Was endlich das ätherische Bittermandelöl anbetrifft, welches ebenfalls giftig ist, so gründet sich dessen Nachweis auf das gleichzeitige Vorhandensein seiner beiden Componenten: Blausäure und Benzaldehyd. Letzterer kann aus dem Destillationsrückstande von der Blausäure durch Wasserdampf abgetrieben und dem Destillate durch Schütteln mit Aether entzogen werden, nach dessen Verdunstung er in Form öliger Tropfen von bekanntem Geruch zurückbleibt. G. BAUMERT.

Eisen. Die Bedeutung des Eisens für die organische Natur geht ohne Weiteres aus der Thatsache hervor, dass so weit unsere heutigen Kenntnisse reichen, seine Gegenwart für das Pflanzen- sowohl wie für das Thierleben unentbehrlich zu sein scheint. Als integrirender Bestandtheil des Blutfarbstoffes spielt er eine Hauptrolle bei den Athmungs- und Stoffwechselprocessen der Warmblüter, und Pflanzen, welche auf einem völlig eisenfreien Nährboden gezüchtet werden, entwickeln sich nur kümmerlich und sterben bald ab. Von allen schweren Metallen ist das Eisen das einzige für das organische Leben unentbehrliche und kann durch kein Anderes ersetzt werden. In der anorganischen Natur spielt es ebenfalls von den schweren Metallen die wichtigste Rolle. Seine Verbreitung auf der Erdoberfläche ist eine so allgemeine, dass vollständig eisenfreie Stellen nur ganz vereinzelt und ganz circumscript vorkommen.

Vorkommen und Eigenschaften. Im gediegenen Zustande findet man das Eisen als Meteoreisen in Aërolithen, mit kleinen Mengen von Nickel, Kobalt oder Mangan vermengt. Tellurisch gediegenes Eisen hat man in vereinzelten Fällen in Böhmen, Thüringen, Brasilien, Mexico gefunden. Das chemisch reine Eisen hat eine hellgraue Metallfarbe und besitzt einen ausgezeichneten Metallglanz. Sein Atomgewicht beträgt 55·88 und sein spec. Gewicht 7·8. Sein Schmelzpunkt liegt etwa bei 2000°. Es ist ductil und hämmerbar und besitzt die Eigenschaft, sich in der Weissglühhitze zusammenschmelzen zu lassen. Von verdünnten Säuren wird es leicht aufgelöst. In der Medicin wurde früher das metallische Eisen bei der Behandlung der Chlorose in Form der Limatura ferri oder des Ferrum pulverisatum angewendet, ein Präparat, welches später durch das Ferrum hydrogenio reductum grösstentheils ersetzt wurde.

Verbindungen. Weitaus den grössten Theil des Eisens treffen wir aber in der Natur in Form von Verbindungen mit anderen Elementen, worunter die Verbindung mit Sauerstoff und ihre Salze die Hauptrolle spielen. Das Eisen tritt in verschiedenen Verhältnissen mit dem Sauerstoff in Ver-

bindung: als Eisenoxydul FeO und als Eisenoxyd Fe_2O_3. Ein Gemenge von Eisenoxydoxydul kommt in der Natur als Magnetit, Magneteisenstein vor. Eine höhere hypothetische Oxydationstufe des Eisens ist die Eisensäure FeO_3; dieselbe hat kein praktisches Interesse.

Das **Eisenoxydul** oder Ferrooxyd ist als solches nicht bekannt, wohl aber sein Hydrat, sowie mehrere Salze, worunter das kohlensaure und das schwefelsaure die wichtigsten sind. Eine hervorragende Eigenschaft der Eisenoxydulverbindungen ist ihre grosse Avidität für Sauerstoff und ihre Neigung sich zu Ferriverbindungen zu oxydiren. Aus ihren Lösungen, wird durch Alkalien weisses Ferrohydroxyd gefällt, welches rasch durch Sauerstoffaufnahme grün, schwarz und schliesslich rothbraun wird. Ferrocyankalium erzeugt einen weissen, an der Luft sich bald bläuenden Niederschlag, Ferricyankalium erzeugt sofort einen blauen Niederschlag (Turnbull's Blau). In sauren Lösungen erzeugt Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag, Schwefelammonium fällt schwarzes in Salz- und Salpetersäure leicht lösliches Ferrosulfid.

Kohlensaures Eisenoxydul, $FeCO_3$ kommt in der Natur in Form von grauen bis braunen hexagonalen Rhomboëdern unter dem Namen Siderit in Kärnten, in den Rheinprovinzen und Spanien vor; es ist ein sehr werthvolles Eisenerz. Durch Zusatz von einem kohlensauren Alkali zu einer Lösung eines Eisenoxydulsalzes, entsteht ein weisser flockiger Niederschlag von kohlensaurem Eisenoxydul, das in Wasser unlöslich ist und sich bald an der Luft in Eisenoxydhydrat umwandelt. In der Medicin kommt das kohlensaure Eisenoxydul als *Ferrum carbonicum oxydulatum* und als *Ferrum carbonicum saccharatum* zur Anwendung. Letzteres stellt eine Mischung von $FeCO_3$ und Zucker dar, von graugrünlicher Farbe, wenig tintenhaft schmeckend, welche den Vortheil hat, an der Luft weniger leicht oxydirt zu werden. Die bekannten Vallet'schen Pillen enthalten ebenfalls Ferrum carbonicum als Grundlage.

Das kohlensaure Eisenoxydul löst sich in kohlensäurehältigem Wasser und stellt in dieser Form einen Bestandtheil vieler sogenannter Eisensäuerlinge und Stahlquellen dar. Von den reinen Eisenwässern, d. h. von solchen, die neben dem doppeltkohlensauren Eisenoxydul nur einen sehr geringen Gehalt an festen Bestandtheilen haben, seien erwähnt:

Alexisbad	0·045	Eisenbicarcon.	auf	1000	Wasser.	feste	Bestandtheile	0·511
Spaa	0·076	„	„	„	„	„	„	0·483
Schwalbach	0·050—0·083		„	„	„	„	„	0·524 – 1·558
Oregon	0·128	Eisenbicarbon.	„	„	„	„	„	0·69

Als complicirte Eisenquellen bezeichnet man eine Anzahl von Quellen, welche meist reich an Eisenbicarbonat sind, daneben aber noch mässige Quantitäten von andern Salzen enthalten, besonders Glaubersalz, kohlensaure Magnesia, kohlensauren Kalk, schwefelsauren Kalk, schwefelsaure Magnesia und auch Chlornatrium.

Schwefelsaures Eisenoxydul, Eisenvitriol, Ferrosulfat, $SO_4Fe + 7H_2O$. Blass-blaugrüne Krystalle, dem monoklinen System angehörend. Der trockenen Luft ausgesetzt verwittern die Krystalle, auf 300° erhitzt geben sie alles Krystallwasser ab. Eine Lösung des Salzes, der Einwirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt, oxydirt sich zum Theil zu schwefelsaurem Eisenoxyd. Das Eisenvitriol wird als desinficirendes und desodorisirendes Mittel hauptsächlich für Abtrittgruben verwendet. Medicinisch kommt es bei der Bereitung verschiedener Eisenpillen (Blaud'sche Pillen) und sonstiger Eisenpräparate zur Anwendung. Grössere Gaben wirken leicht ätzend auf die Magenschleimhaut.

Medicinisches Interesse bietet ferner das **milchsaure Eisenoxydul**, *Ferrum lacticum*, $(C_3H_5O_3)_2 Fe + 3H_2O$. Das Ferrolactat bildet grünlichweisse Krystallnadeln oder krystallinische Krusten, von eigenthümlichem, nicht sehr stark ausgeprägtem Geschmacke. Fein zerrieben löst es sich langsam in 40 Theilen Wasser bei Zimmertemperatur, schneller und leichter in siedendem Wasser. In Alkohol ist es unlöslich. Die ursprünglich farblose wässerige

Lösung nimmt sehr rasch eine gelbe Farbe an, die durch Zusatz von verdünnten Mineralsäuren oder durch Einwirkung des Sonnenlichts wieder verschwindet. Eine Lösung von Ferrolactat röthet Lakmus, ist aber ohne Wirkung auf Tropäolin.

Noch verbreiteter als die Eisenoxydulverbindungen sind ist **Eisenoxyd**, Ferrioxyd, Fe_2O_3, und seine Salze. Das Eisenoxyd kommt in der Natur als Eisenglanz und Rotheisenstein vor. Der Eisenglanz ist sehr verbreitet und bildet eines der werthvollsten Eisenerze. Je nach dem Grade der Reinheit ist er von eisenschwarzer, stahlgrauer oder bräunlichrother Farbe. Ebenfalls sind der Rotheisenstein und alle seine Varietäten, der Rotheisenocker, die Thoneisensteine und die oolitischen Eisenerze, welch' letztere nur als Gemisch von Oxyd und Hydroxyd vorkommen, sehr geschätzt in der Eisenmetallurgie. Wird geröstetes Eisenvitriol einer heftigen Glühhitze ausgesetzt, so entweicht Schwefeldioxyd und Schwefelsäureanhydrid und es bleibt Eisenoxyd zurück in Form eines rothen Pulvers, Colcothar genannt. Es wird als Polirpulver angewendet.

In der Natur kommt ausserdem dem Eisenoxyd eine wichtige Rolle zu. Befindet sich Eisenoxyd in Contact mit in Zersetzung begriffenen organischen Massen, so oxydirt es dieselben, indem es Sauerstoff abgibt und in Oxydul reducirt wird. Während das Oxyd nur schwach basische Eigenschaften besitzt, ist das Oxydul ausgesprochen basisch; es wird z. B. durch die Kohlensäure der Atmosphäre in Carbonat umgewandelt, welches in kohlensäurehältigem Wasser löslich ist und mit dem Wasser überall im Erdboden sich vertheilen kann. Kommt das kohlensaure Eisenoxydul aber wieder mit der Luft in Berührung, so oxydirt es sich wieder zu Oxyd, die Kohlensäure wird in Freiheit gesetzt und das Oxyd kann von Neuem zur Oxydation organischer Substanzen verwendet werden. Das Eisenoxyd dient also als Sauerstoffüberträger und hilft mit bei der Verbrennung thierischer und pflanzlicher Ueberreste.

Eisenoxydhydrat, Eisenhydroxyd, Ferrihydroxyd, $Fe(OH)_3$. Der Braunsisenstein mit seinen Varietäten, die Bohnerze, Sumpferze, Eisennieren etc. etellen die natürlichen Formen des Eisenoxydhydrats dar. Der Eisenrost ist ebenfalls Eisenoxydhydrat.

Reactionen. Durch Zusatz von Kalium oder Natriumhydroxyd sowie von Ammoniak zu einer Lösung eines Eisenoxydsalzes erhält man einen rothbraunen voluminösen Niederschlag von Eisenoxydhydrat $Fe(OH)_3$, unlöslich in Ammoniak, in Salzsäure leicht löslich. Schwefelwasserstoff reducirt das Oxyd zu Oxydul unter Schwefelabscheidung, Schwefelammonium fällt Eisensulfür neben Schwefel. Durch Zusatz von Ferrocyankalium zu einer Lösung eines Eisenoxydsalzes erhält man einen dunkelblauen Niederschlag (Berlinerblau), Ferricyankalium erzeugt dagegen blos eine braunrothe Färbung. Rhodankalium erzeugt in sauren Lösungen eine intensiv blutrothe Färbung, hervorgerufen durch Bildung von Rhodaneisen $Fe_2(CNS)_6$.

Frisch gefälltes Eisenoxydhydrat löst sich in einer Lösung von Eisenchlorid in erheblicher Menge auf. Wird eine Lösung von Eise chlorid der Dialyse unterworfen, so spaltet sich Salzsäure ab, welche diffundirt, und es bleibt gelöstes Eisenoxydhydrat als blutrothe klare Flüssigkeit zurück, ein Präparat, welches als *Ferrum dialysatum* medicinisch vielfach angewendet wird. Dem Eisenoxydhydrat kommt ferner die Eigenschaft zu, die arsenige Säure zu einer schwer resorbirbaren Verbindung fest zu binden, und es spielt deshalb neben der Magnesia usta eine wichtige Rolle im Antidotum Arsenici.

Eine in Wasser lösliche Verbindung des Eisenhydroxyds mit Zucker, das *Ferrum oxydatum saccharatum,* stellt ein rothbraunes, schwach nach Eisen schmeckendes Pulver dar, welches etwa 3% Eisen enthält, und als Eisenpräparat sich einer grossen Beliebtheit erfreut.

Das **Eisenoxydsulfat** oder neutrale schwefelsaure Eisenoxyd, Ferrisulfat $Fe_2(SO_4)_3$, ist ein gelblich-weisses amorphes Pulver, welches an der Luft leicht zerfliesst und mit rothgelber Farbe sich in Wasser löst. Medicinisch wird es zur Bereitung des Antidotum Arsenici verwendet.

Das **phosphorsaure Eisenoxyd**, Ferriphosphat, $FePO_4 + 2H_2O$, erhält man als gelblich-weissen, flockig gelatinösen Niederschlag, wenn man die Lösung eines Ferrisalzes mit phosphorsaurem Natron fällt.

Das pyrophosphorsaure Eisenoxyd-Natron, *Ferrum pyrophosphoricum natronatum* $Fe_4(P_2O_7)_3Na_{12}(P_2O_7)_3+14H_2O$ erhält man, wenn man zu einer Lösung von Natriumpyrophosphat eine verdünnte Eisenchloridlösung zusetzt. Man erhält einen schleimigen Niederschlag, der getrocknet in schwach gelbliche, rissige, gummiähnliche Klümpchen zerfällt. In 20 Theilen Wasser löst er sich langsam zu einer schwach sauren grünlichen Flüssigkeit. Dieses Präparat findet medicinische Verwendung.

Essigsaures Eisen, Ferriacetat, *Ferrum aceticum*, $Fe_2(OH)_2(C_2H_3O_2)_4$ entsteht, wenn man Eisenoxydhydrat in Essigsäure auflöst und die Lösung bei gelinder Wärme eindampft. Man erhält einen klaren Sirup, welcher getrocknet dunkelrothe Schuppen liefert, die sich ohne Rückstand in warmem Wasser und in Weingeist lösen. Das Eisenacetat kommt seines herben Geschmackes wegen als solches nicht zur Verwendung, dagegen wird es in Form des *Liquor ferri acetici* und der *Tinctura ferri acetici aetherea* vielfach bei anämischen Zuständen verordnet.

Das **citronensaure Eisen**, Ferricitrat, *Ferrum citricum oxydatum*, $(C_6H_5O_7)_2Fe_2 + 6H_2O$, bildet braunrothe, amorphe Schuppen, welche sich in warmem Wasser mit gelber Farbe zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit lösen, die den herben Geschmack anderer Eisensalze nicht darbietet. Ist officinell. Ammoniak wird vom citronensauren Eisen unter Erhitzung aufgenommen. Es entsteht dabei das Ferrum citricum ammoniatum in Form von rothen Schuppen, die sich schon in kaltem Wasser leicht auflösen. Die Lösung hat einen milden, nicht unangenehmen Geschmack.

Mit den Halogenen bildet das Eisen zwei verschiedene Verbindungen: in der ersten ist es zweiwerthig in der zweiten dreiwerthig.

Das **Eisenchlorür**, Ferrochlorid, $FeCl_2$ tritt in Form von blassgrünen in Wasser leicht löslichen Krystallen auf. Diese Verbindung hat keine praktische Bedeutung.

Das **Eisenchlorid**, Ferrichlorid, *Ferrum sesquichloratum* $FeCl_3$, erhält man wasserfrei durch Erhitzen von Eisen in einem Strom von getrocknetem Chlorgase. Es stellt dann metallglänzende, eisenschwarze, irisirende Krystallblättchen dar, die begierig Wasser aufnehmen und zerfliessen. Auf nassem Wege erhält man Eisenchlorid durch Auflösen von Eisen in Salzsäure und nachträglichem Oxydiren mit Salpetersäure; beim Abdampfen oder in der Kälte scheiden sich gelbe strahlige Krystallmassen ab, die sich in allen Verhältnissen in Wasser mit rothgelber Farbe lösen. Der officinelle *Liquor ferri sesquichlorati* enthält etwa 10% Eisen. Die *Tinctura ferri chlorati aetherea* oder Tinctura nervina Bestuscheffii ist eine Auflösung von Eisenchlorid in Aether und Weingeist.

Das Eisenchlorid schmeckt herb-salzig, und wirkt lokal ätzend auf die thierischen Gewebe.

Eisenjodür, Ferrojodid, Jodeisen, *Ferrum jodatum* FeJ_2. Braunrothe, bei hoher Temperatur flüchtige Masse, löslich in Wasser. Aus der Lösung scheiden sich grünliche Krystalle aus, von der Formel $FeJ_2 + 5H_2O$, die sich sehr leicht zersetzen, indem sie Sauerstoff aus der Luft aufnehmen unter Bildung von Eisenoxyd. Um die Oxydation zu erschweren, setzt man der Lösung viel Zucker hinzu, und so erhält man ein Präparat, welches unter dem Namen Sirupus ferri jodati in der Medicin verwendet wird.

Eisenjodid, Ferrijodid, FeJ_3, ist im reinen Zustand nicht dargestellt und nur in Lösung bekannt. Es hat kein praktisches Interesse.

Eisensulfide. Mit dem Schwefel verbindet sich das Eisen in mehreren Verhältnissen, als Sulfid FeS, als Sesquisulfid Fe_2S_3, und als Bisulfid FeS_2.

Das Ferrosulfid (Eisenmonosulfid) entsteht durch directe Vereinigung der beiden Elemente beim Schmelzen als poröse schwarze Masse. Es dient zur Darstellung von Schwefelwasserstoff, da es sich in verdünnten Säuren unter Entwicklung desselben löst. Aus Lösungen von Eisenoxydulsalzen (Ferrosalzen) fällen Alkalisulfide einen schwarzen Niederschlag von Schwefeleisen. — Das Ferrisulfid (Eisensesquisulfid) entsteht bei schwachem Glühen von Monosulfid mit Schwefel. Es bietet kein praktisches Interesse. Das Ferrodisulfid (Eisenbisulfid) kommt in der Natur in grossen Mengen unter dem Namen Pyrit vor. Aus demselben wird Schwefel und Eisenvitriol fabrikmässig dargestellt.

Was die Bedeutung des Eisens für das Pflanzenleben anbetrifft, so ist bei chlorophyllhaltigen Pflanzen seine Gegenwart für die Chlorophyllbildung unentbehrlich. Das Chlorophyll selbst ist nach den neuesten Untersuchungen eisenfrei, und die geringen Mengen Eisen, die verschiedene Autoren darin gefunden zu haben glaubten, waren wahrscheinlich nur Verunreinigungen. Lässt man auf einem eisenfreien Nährboden eine Erbse oder ein Maiskorn keimen, so sieht man, dass die Keime sich zunächst normal entwickeln; die drei bis vier ersten Blätter sind grün und frisch, die nächsten gelb oder weisslich gelb. Diese Erscheinung findet ihre Erklärung darin, dass im Samen ein mehr oder weniger grosser Eisenvorrath existirte, der bei der Bildung der ersten Blätter verwendet wurde. Ist dieser Vorrath erschöpft, so hört, wenn von aussen kein Eisen zugeführt wird, die Chlorophyllbildung auf, die Pflanze kann nicht weiter wachsen, und nach einiger Zeit sterben die Blätter, später die Stengel und die Wurzeln ab. Man braucht nur dem Nährboden eine kleine Menge irgend eines Eisensalzes zuzusetzen, oder die Blätter mit einer Eisenlösung zu bestreichen, um in kurzer Zeit diesen krankhaften Zustand zu beseitigen, den die Botaniker nach Analogie mit der Blutarmuth der jungen Mädchen als Chlorose bezeichnen. Dieser Versuch ist ein evidenter Beweis für die Bedeutung des Eisens bei der Chlorophyllbildung. Darauf beschränkt sich seine Rolle im Pflanzenleben nicht, denn wenn man versucht, nicht chlorophyllhaltige Pflanzen auf einem eisenfreien Nährboden zu züchten, so entwickeln sich dieselben kümmerlich und sterben bald ab. Am bekanntesten sind die von Raulin angestellten, später von Molisch wiederholten Versuche mit Aspergillus niger. In einer eisenhaltigen und in einer möglichst eisenfreien Nährlösung wurden gleichzeitig Sporen von Aspergillen gesät. Während in der ersten eine üppige Vegetation sich entwickelte, war die Entwicklung der Keime in der zweiten eine langsame und spärliche. In den Gefässen ohne Eisen entwickelte sich kein einziges Fruchtköpfchen, während in den Gefässen mit Eisenzusatz eine Unmasse solcher vorhanden war. Das Eisen spielt also neben der Chlorophyllbildung noch eine andere wichtige Rolle im Pflanzenleben.

Die grosse Schwierigkeit bei solchen Versuchen ist die Bereitung einer wirklich eisenfreien Nährlösung, denn die Pflanze besitzt die Eigenschaft, die letzten Spuren von Eisen aus einer Lösung mit grosser Kraft an sich zu ziehen und zu verwenden. Diese Eigenschaft benutzte auch Molisch zur Herstellung seiner eisenfreien Nährflüssigkeiten.

Ueber die Art und Weise, wie die Pflanze das Eisen assimilirt, wissen wir noch garnichts. Sicher ist nur, dass die Pflanze die anorganischen Eisensalze zu ihren Bedürfnissen verwenden kann, wodurch sie sich vom Thiere zu unterscheiden scheint. Das Eisen scheint in der Pflanze unter zwei verschiedenen Formen vorzukommen, in einer durch die gewöhnlichen Reagentien als Eisenoxyd oder Oxydul leicht nachweisbaren und in einer nicht nachweisbaren, sogenannten maskirten Form. Das maskirte Eisen tritt erst nach längerer Einwirkung von kräftigen Reagentien, wie concentrirte Kalilauge, auf die betreffenden Pflanzentheile zum Vorschein. Ueber die Natur und die Eigenschaften dieser offenbar organischen Verbindung wissen wir noch garnichts.

Ebenso wie die Pflanze bedarf das Thier des Eisens zu seiner Existenz und seiner Fortpflanzung. Wenigstens gilt dies für die Warmblüter, denn unsere Kenntnisse über die Histochemie und Histobiologie der Kaltblüter sind noch so rudimentär, dass wir über die Rolle des Eisens bei den niedrigen Thierclassen so gut wie nichts wissen. Bei gewissen Thieren, Cephalopoden und Crustaceen, hat Fredericq erhebliche Mengen von Kupfer im Blute nachgewiesen. Ob dasselbe bei diesen Thieren das Eisen zu ersetzen im Stande ist, wissen wir aber nicht. Im Gegensatz zur Pflanze bezieht das Thier sein Eisen nicht direct aus der anorganischen Natur, sondern zu seiner Ernährung bedarf es bereits assimilirten Eisens, wie es in den pflanzlichen oder thierischen Geweben enthalten ist. Der Fötus bezieht das für seine Entwickelung nothwendige Eisen bei den Oviparen aus dem Eisenvorrath des Dotters, während bei den Viviparen das Eisen dem Embryo durch das mütterliche Blut und zwar in reichlichen Mengen zugeführt wird. Bunge hat nach-

gewiesen, dass die Leber neugeborener Thiere verhältnismässig viel mehr Eisen enthält, als die Leber erwachsener Individuen derselben Species. Dieses aufgespeicherte Eisen fasst Bunge als Vorrath für die spätere Entwicklung des jungen Thieres auf. Die Art und Weise, wie dieses Eisen dem Embryo zugeführt wird, ist noch räthselhaft, denn nach den sorgfältigen Analysen von Socin ist das Blutserum eisenfrei. Nach einiger Zeit ist aber dieser Eisenvorrath der Leber aufgebraucht und das erwachsene Thier ist zur Sättigung seines Eisenbedürfnisses einzig und allein auf das in den Nahrungsmitteln enthaltene Eisen angewiesen. Wie aus den unten stehenden Zahlen ersichtlich ist, ist der Eisengehalt der meisten Nahrungsmittel ein recht ansehnlicher, so dass dieselben zur Deckung der Eisenverluste wohl ausreichen mögen. Diese Zahlen sind dem Werke von König, chemische Zusammensetzung der Nahrungsmittel II. Aufl. entnommen.

Fe_2O_3 in 100 Theilen der Trockensubstanz.

Rindfleisch, mageres	0·04	Linsen	0·041
„ fettes	0·065	Gerste	0·031
Kalbfleisch	0·042	Roggen	0·026
Gesammtei	0·014	Weizen	0·025
Eigelb	0·048	Erbsen	0·023
Frauenmilch	0·0013	Aepfel	0·020
„ (Bunge)	0·003	Birnen	0·020
Kuhmilch	0·002	Bohnen	0·017
„ (Bunge)	0·003	Mais	0·011
Kohlraben	0·247	Erdbeeren (Bunge)	0·009
Kartoffel	0·068	Reis	0·005
Möhren	0·056	„ (Bunge)	0·002
		Spinat (Bunge)	0·004

In diesen Zahlen fällt am meisten der sehr geringe Eisengehalt der Milch auf, worauf Bunge bereits aufmerksam gemacht hat. Während die übrigen Aschenbestandtheile zur Deckung der Bedürfnisse des wachsenden Organismus in genügender Menge in der Milch enthalten sind, steht der Eisengehalt der Milch weit hinter demjenigen des Blutes und der übrigen Gewebe zurück, so dass Bunge die Milch nach der Säuglingsperiode als ein unzureichendes Nahrungsmittel betrachtet. Diese theoretisch scheinbar berechtigte Auffassung wird aber durch den Versuch nicht bestätigt. Ein junger etwa 6 Monate alter, noch im Wachsthum begriffener Hund, wurde während sechs Monaten ausschliesslich mit Milch gefüttert; es wurde sorgfältig darauf geachtet, dass er nicht auf eine andere Weise Eisen zu sich nehmen konnte. Die tägliche Milchration betrug 1 Liter, entsprechend dem Milchconsum bei einem Kinde von gleichem Gewichte. Zu Beginn der Versuchszeit betrug das Gewicht des Hundes 5550 *g*. Das Blut wurde nach der Methode von Miescher untersucht, wobei eine Blutkörperzahl von 7,016.000 und ein Hämoglobingehalt von 17·82% gefunden wurde. Am Ende der Versuchszeit, während welcher das Thier sich stets des besten Wohlbefindens erfreut hatte, betrug das Körpergewicht 7.600 *g*, und die Zahl der Blutkörperchen war auf 7.808.000 gestiegen, während der Hämoglobingehalt den Werth von 22·8% erreicht hatte. Die ausschliessliche Milchdiät hat also in diesem Falle die Entwicklung des Thieres nicht beeinträchtigt, und im Gegensatz zu meiner ursprünglichen Erwartung keine künstliche Anämie hervorgerufen. Da das Blut zu den eisenreichsten Geweben des Körpers gehört, muss der Vermehrung der Blutmenge eine ausreichende Resorption an Eisen vorangegangen sein, so dass aus diesem Versuch sich blos der Schluss ziehen lässt, dass, wenn auch der Eisengehalt der Milch ein sehr geringer ist, die Resorption der eisenhaltigen Bestandtheile derselben eine so vollständige sein kann, dass sie für die Bedürfnisse des Organismus ausreichen.

Die ersten eingehenden Studien über die Natur der eisenhaltigen Verbindung der Nahrungsmittel verdanken wir Bunge. Dass das Eisen in den meisten Nahrungsstoffen nicht in Form einer gewöhnlichen Oxyd- oder Oxydulverbindung enthalten ist, geht schon

daraus hervor, dass auf Zusatz von Schwefelammonium oder Ferrocyankalium keine Reaction entsteht. Selbst mit salzsäurehaltigem Alkohol lässt sich kein Eisen extrahiren. Es ist nun BUNGE gelungen, aus dem Eidotter eine dem Nuclein nah verwandte Verbindung zu isoliren, welche einen bedeutenden Eisengehalt (0·3%) aufwies und die er Hämatogen nannte. Dieses Hämatogen verhält sich gegenüber den gewöhnlichen Eisenreagentien zunächst indifferent; die Eisenreaction tritt erst nach einiger Zeit allmählich auf. In neuester Zeit haben SCHMIEDEBERG und MARFORI eine stark eisenhaltige Eiweissverbindung aus der Schweinsleber isolirt, welche sich ähnlich wie das Hämatogen den Eisenreagentien gegenüber verhält. Auf Zusatz von Schwefelammonium zu der ammoniakalischen Lösung tritt zunächst keine Farbenveränderung auf; erst nach einiger Zeit beobachtet man eine leichte Grünfärbung, die nach und nach tief grün und schwarz wird. Wird die Lösung einige Zeit gekocht, so beschleunigt dies die Reaction. Setzt man der ammoniakalischen Lösung Ferrocyankalium zu und übersättigt man dann mit Salzsäure, so fällt zunächst ein weisser Niederschlag aus, der erst nach einiger Zeit eine blaue Färbung annimmt. Mit salzsäurehaltigem Alkohol lässt sich kein Eisen aus dieser Verbindung extrahiren. SCHMIEDEBERG und MARFORI ist es ferner gelungen, diese Verbindung auf künstlichem Wege herzustellen.

Ein weiterer Unterschied zwischen diesen eben erwähnten Verbindungen und den gewöhnlichen Eisensalzen ist ihr Verhalten im Darmcanal. Anorganische Eisenverbindungen sind nach den Versuchen von HAMBURGER vom Darm aus so gut wie unresorbirbar. Das dargereichte Eisen erscheint so zu sagen ohne Verlust in den Fäces wieder, und die Eisenausscheidung im Urin erfährt nur eine unbedeutende Vermehrung. Das Hämotogen dagegen, sowie das Ferratin werden durch die Darmschleimhaut leicht resorbirt. Als SOCIN einen Hund mit Eidotter fütterte, fand er eine bedeutende Zunahme der Eisenausscheidung im Urin. MARFORI, der mit Ferratin experimentirte, fand, dass über 50% des zugeführten Eisens resorbirt wurden, und ich selbst habe ebenfalls mit dem im Handel vorkommenden Ferratin eine Resorption von 38% des zugeführten Eisens constatirt; gleichzeitig zeigte die Eisenausscheidung im Urin eine deutliche Zunahme. Der unresorbirte Theil wurde im Koth wieder gefunden, und ist offenbar schon im Magen durch längere Einwirkung des Magensaftes aus der Eiweissverbindung abgespalten worden. Toxikologische Versuche mit Ferratin haben endlich gezeigt, dass dieses Präparat in erheblichen Mengen (bis 20 *mg* pro Kilo Thier) in das Blut direct injicirt werden kann, ohne merkliche Erscheinungen hervorzurufen, während andere Eisenverbindungen, z. B. weinsaures Eisenoxyd intravenös injicirt schon in Dosen von 3—4 *mg* Eisen pro *kg* Thier erhebliche Störungen hervorrufen kann, und in Dosen von 10-20 *mg* regelmässig schwere, oft tödtlich ausgehende Vergiftungen verursacht.

Ueber die Ausscheidung des Eisens aus dem Organismus sind unsere Kenntnisse noch sehr dürftig. Nach Fütterung von Eidotter oder von Ferratin findet eine geringe Vermehrung der Eisenausscheidung durch die Nieren statt, ebenso nach directer Einspritzung eines Eisensalzes in das Blut. Diese Vermehrung steht aber in keinem Verhältnisse zur Menge des absorbirten Eisens, so dass anzunehmen ist, dass das Eisen auf anderem Wege den Organismus verlässt. Man hatte früher angenommen, dass die Galle bei der Eisenausscheidung eine wichtige Rolle spiele. Die Versuche von HAMBURGER haben gezeigt, dass die Galle im normalen Zustand nur Spuren von Eisen enthält, und dass durch Eisenfütterung der Eisengehalt derselben nicht gesteigert wird. Durch die Versuche von MAYER, GOTTLIEB und JACOBY ist es sehr wahrscheinlich geworden, dass das Eisen durch die Darmschleimhaut den Körper verlässt. Die Ausscheidung ist aber eine langsame, und wie GOTTLIEB es gezeigt hat, braucht es viele Tage zur vollständigen Ausscheidung der injicirten Eisenmenge. Während dieser Zeit muss das Eisen irgendwo im Körper abgelagert werden, und zwar in einer Form, die für den Organismus unschädlich ist. Diese Aufspeicherung des Eisens besorgt die Leber; sowohl nach einer intravenösen Eiseninjection als nach Ferratinfütterung findet man auffallend grosse Eisenmengen in der Leber.

Von den eisenhaltigen Verbindungen des Organismus sind allein das Hämoglobin und seine Derivate bis jetzt genau untersucht worden. Nach den neuesten Bestimmungen beträgt der Eisengehalt des Hämoglobins für alle untersuchten Hämoglobinarten, Pferd (ZINOFFSKY), Rind, Hund, Huhn (JAQUET) 0·335%. Diese Thatsache spricht dafür, dass die eisenhaltige Gruppe in den verschiedenen Hämoglobinen, welche in ihrem proc. Gehalt an C, H, N und S deutliche Differenzen aufweisen, der gleiche sei. Auf der anderen Seite ha-
HÜFNER in seinen Versuchen über die Sauerstoffbindung im Hämoglobin get

zeigt, dass alle von ihm untersuchten Hämoglobinarten die gleiche Capacität für Sauerstoff besitzen, und dass auf 1 Atom Eisen im Hämoglobinmolecül genau zwei Atome oder 1 Molekül Sauerstoff, locker gebunden werden. Diese Erscheinung scheint dafür zu sprechen, dass das Eisen bei der Sauerstoffabsorption durch das Hämoglobin eine wesentliche Rolle spielt.

Der eisenhaltige Muskelfarbstoff scheint mit dem Hämoglobin nahe verwandt zu sein. Ausserdem kommt aber Eisen wahrscheinlich noch in einer anderen Form im Muskel vor. Die Milz enthält zuweilen beträchtliche Eisenmengen, die nach NASSE vom Zerfall der rothen Blutkörperchen herrühren sollen. Einige von den unter dem Namen Melanine beschriebenen Pigmenten zeigen ebenfalls einen relativ grossen Eisengehalt. Die Haare sollen auch ziemlich stark eisenhaltig sein, der Farbstoff der Haare aber ist eisenfrei.

Im Organismus eines erwachsenen Menschen sind 3·0—3·5 *g* Eisen, davon etwa 2·5 in Form von Hämoglobin enthalten. A. JAQUET.

Explosivstoffe. Spreng- oder Explosivstoffe sind Stoffe, welche durch äussere Einwirkung: Wärme, Druck oder Stoss explodieren, d. h. plötzlich unter Freiwerden von viel Wärme, eine grosse Menge Gas entwickeln. Sprengstoffe können einheitliche, chemische Verbindungen sein, wie Nitroglycerin, oder Gemenge mehrerer, für sich allein nicht explosiver Stoffe, wie Schwarzpulver.

Sprengstoffe von einfachster Zusammensetzung sind z. B. Wasserstoffsuperoxyd H_2O_2 und Chlorstickstoff NCl_3. Der Grund ihrer Explosivität liegt darin, dass ihre Bestandtheile sich unter Wärmebindung vereinigt haben, dass sie also beim Zerfall Wärme entwickeln.

Nicht alle Verbindungen mit gebundener Wärme sind explosiv; z. B. nicht Stickstoffoxydul, Schwefelkohlenstoff und viele ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Zu den ausgezeichnetsten Sprengstoffen gehören die organischen Salpetersäureester und Nitroverbindungen z. B. Nitroglycerin. Dieses hat zwar die Atome mit einer geringen Menge positiver Wärme (98 Cal.) gebunden, es neigt aber deshalb so ausserordentlich zum Zerfall, weil bei diesem, neue, sehr beständige chemische Verbindungen, unter sehr bedeutender Wärmetönung entstehen, nämlich Kohlensäure (+ 282 Cal.) und Wasser (+ 172·2 Cal.). Man berechnet, dass bei der Explosion von 1 Kilo Nitroglycerin 1570 Cal. frei werden.

Ganz ähnlich verhalten sich die aus Gemischen bestehenden Sprengstoffe, wie Schwarzpulver, bei denen in der Regel ein brennbarer Körper: Kohle, Wasserstoff, Schwefel, durch einen an Sauerstoff reichen, diesen lose gebunden enthaltenden Körper: Salpeter oder chlorsaures Kali, verbrannt wird. Die Sprengwirkung ist um so energischer, je mehr positive Wärmetönung sich aus der Summe der chemischen Vorgänge ergibt. Zu solchen gemischten Sprengstoffen sind nur diejenigen sauerstoffreichen Verbindungen brauchbar, zu deren Zerlegung wenig Wärme verbraucht wird. z. B. ist nicht brauchbar Kaliumsulfat, obgleich es 37% Sauerstoff enthält, da bei der Zerlegung des Kaliumsulfates durch Kohle Wärme gebunden wird. Dagegen ist explosiv ein Gemisch von Kohle mit Nitraten oder Chloraten, da bei der Zerlegung derselben Wärme frei wird.

Die in den Sprengstoffen latente Wärme, ihre „potentielle Energie“ ist das Maass für die mechanische Arbeit, welche sie leisten können; durch Multiplication der Calorien mit dem Wärmeäquivalent 425 erhält man die mechanische Arbeit in Meterkilogrammen. Nach BERTHELOT berechnet geben bei der Explosion:

1 Kilo	Nitroglycerin . . .	1570	667000
1 „	Nitromannit	1513	643000
1 „	Sprenggelatine . . . . . (92% Nitroglycerin 8% Schiessbaumwolle)	1530	650000
1 „	Guhrdynamit. . . . . . (75% Nitroglycerin)	1178	500000
1 „	Schiessbaumwolle . . .	1074	456000

1 Kilo Schiesspulver	725	308000
1 „ Sprengpulver	520	220000
1 „ pikrinsaures Kali	780	330000
1 „ Knallquecksilber	403	170000

Die Umsetzung der Explosionswärme in mechanische Arbeit geschieht durch die Ausdehnung der bei der Explosion entwickelten Gase. Der Druck, welchen diese im Augenblicke der Explosion ausüben, ergibt sich aus ihrem Volum bei der Temperatur der Explosion verglichen mit dem Volum des unzersetzten Sprengstoffes. Die von 1 Kilo Sprengstoff entwickelten Gasmengen, auf 0° und Atmosphärendruck berechnet, betragen:

1 Kilo Nitroglycerin	713 Liter
1 „ Schiessbaumwolle	859 „
1 „ pikrinsaures Kali	549 „
1 „ Knallquecksilber	314 „
1 „ Schiesspulver (Mittel)	270 „

Die Energie eines Sprengstoffes kann nur zum Theil als mechanische Kraft nutzbar gemacht werden. Die Zahlen in der ersten Tabelle geben das Arbeitsmaximum an. Beim Schleudern von Geschossen wird nur der Theil nutzbar gemacht, welchen die Gase bis zur Geschützmündung leisten; ihre weitere Ausdehnung beim Verlassen des Rohres, ferner die Erwärmung und Erschütterung des Geschützes und Geschosses gehen als Arbeit verloren. Bei Gesteinssprengungen entweicht viel Gas, ehe es Arbeit geleistet, durch Spalten und Klüfte des Gesteins, durch die Oeffnnng der Zündschnur und die ersten Sprengrisse. Die Verluste sind um so geringer, je kürzer die Zeitdauer der Explosion ist.

Von grösster Wichtigkeit für den Werth der Sprengstoffe ist deshalb die Zeitdauer ihrer Explosion. Man theilt die Sprengstoffe ein in solche von langer Explosionsdauer und solche von kurzer Explosionsdauer, letztere heissen brisant. Die Brisanz wird im Allgemeinen um so grösser sein, je grösser die Explosionswärme ist und je näher die zu vereinigenden Atome gelagert sind: Schwarzpulver und lockere Schiessbaumwolle explodiren langsam, Nitroglycerin, gepresste Schiessbaumwolle, Knallquecksilber sind höchst brisant. Die Erfindung des rauchlosen Pulvers hat gelehrt, dass Schiessbaumwolle und selbst Nitroglycerin brisant und nicht brisant explodiren können, je nach ihrer physikalischen Beschaffenheit und nach der Art der Zündung. Die Explosionsdauer von 1 Kilo Schwarzpulver als Würfel von 10 *cm* Seitenlänge, beträgt nach Trauzl $^1/_{100}$ Secunde, diejenige von 1 Kilo Dynamit als Würfel von 9 *cm* Seitenlänge nur $^1/_{50000}$ Secunde.

Die Wirkung der brisanten Sprengstoffe ist eine ganz andere als diejenige der langsam explodirenden. Zum Schleudern von Geschossen sind nur langsam explodirende Stoffe geeignet; brisante würden das Rohr zerschmettern, die allmählig entwickelten Pulvergase dagegen überwinden die Trägheit des Geschosses, pressen es in die Züge ein und ertheilen ihm eine bis zur Laufmündung steigende Geschwindigkeit. Die Explosion muss um so langsamer erfolgen, je schwerer das Geschoss ist und je schwerer es sich in die Züge einpresst; deshalb dient für Kleingewehre ein feinkörniges, für Kanonen ein langsamer brennendes, sehr grobkörniges Schwarzpulver. Bei Sprengungen von Gestein sind in den meisten Fällen die brisanten Sprengstoffe vorzuziehen. Risse und Klüfte im Gestein geben den langsamer entwickelten Pulvergasen Möglichkeit ungenützt zu entweichen, während die plötzlich freiwerdenden Gasmassen der brisanten Sprengstoffe das Gestein allseitig zerschmettern, ohne Spalten oder Schichten von geringerem Widerstande zu folgen; die Energie der brisanten Sprengstoffe wird viel besser ausgenützt. In weichem schiefrigem Gebirge jedoch, namentlich in Kohlen- und Salzbergwerken, ist das Sprengen mit Sprengpulver meist vortheilhafter, weil es grössere Stücke reisst, während Dynamit mehr zerschmettert. Granaten mit brisantem Sprengstoff gefüllt, explodiren in viele kleine, mit Schwarzpulver gefüllte in wenige grössere Bruchstücke. Eigenthümlich ist die Wirkung der an freier Luft explodirenden brisanten Sprengstoffe auf die Unterlage; sie zertrümmern in

Folge des ungeheuren Gasdruckes selbst dicke Eisenplatten, während Schwarzpulver die Unterlage nicht beschädigt.

Nicht alle Explosivstoffe sind technisch brauchbar, Chlorstickstoff und Diazoverbindungen nicht, weil zu gefährlich; aus demselben Grunde wird auch reines Nitroglycerin nicht mehr angewendet. Schon Kohlenoxydgas liefernde Sprengstoffe sind in Gruben lästig. Schlagwetter in Kohlengruben werden durch Schwarzpulver leichter entzündet als durch brisante Sprengstoffe.

Bei der Einzelbesprechung der Sprengstoffe sollen nur die in der Technik heute am meisten gebrauchten berührt werden, nämlich: Schwarzpulver, Knallquecksilber, Nitroglycerin, Dynamit und Schiessbaumwolle. Die übrigen explodirenden Körper und Gemische (Chlorstickstoff, Diazoverbindungen u. s. f.) haben nur theoretisches Interesse und brauchen daher hier nicht weiter berücksichtigt zu werden.

Schwarzpulver. Der älteste bekannte Explosivstoff ist das Schwarzpulver, ein Gemisch von Salpeter, Kohle und Schwefel. Salpetermischungen sind schon sehr frühe den Chinesen bekannt gewesen, aber nicht zum Schiessen benutzt worden; die Byzantiner warfen solche als Zündmittel (griechisches Feuer). Allgemeiner bekannt in Europa wurde Schwarzpulver im 14. Jahrhundert. Zu Ingenieurarbeiten ist es erst spät benützt worden.

Das preussische Militärpulver enthält 76% Kalisalpeter, 15% Kohle, 9% Schwefel, dazu 0·85—0·10% Wasser. Jagdpulver enthalten weniger Kohle und mehr Salpeter und Schwefel, damit sie leichter entzündlich sind. Beim Sprengpulver geht der Salpetergehalt oft bis 60% herab, oft enthalten sie auch gar keinen Schwefel, wodurch aber die Explosion sehr verlangsamt wird. Das durch blosses Mischen hergestellte Pulver, sogenanntes „Mehlpulver", ist weder zum Schiessen, noch zum Sprengen brauchbar (nur für Raketen und Feuerwerkerei); es entmischt sich beim Transport, stäubt und schmutzt und brennt sehr langsam ab. Man körnt es daher zu eckigem oder rundem, feinerem oder gröberem Korn; je gröber das Korn, desto langsamer die Explosion.

Chloratpulver sind Mischungen von chlorsaurem Kali mit Kohle und Schwefel. Dieselben sind brisant und zum Schiessen nicht geeignet. Zum Sprengen sind sie gut. Doch dürfen sie auf der Eisenbahn nicht transportirt werden, weil sie schon durch geringe Erschütterungen explodiren können.

Zu Leuchtsätzen und Signalfeuer dient als Grundgemisch Salpeterschwefel, welches bei Zusatz von Mehlpulver mit heller Flamme abbrennt. Zusatz von Strontiumnitrat gibt Roth-, von Kaliumnitrat Gelbroth-, Natriumnitrat Gelb, Baryumnitrat Grün- und Kupfercarbonat Blaufeuer.

Carbonit und **Roburit** sind neuere Sprengstoffe, besonders für Kohlenbergwerke bestimmt, sie sollen die Energie des Dynamits, aber eine geringere Brisanz und grössere Sicherheit gegen Schlagwetter besitzen. Sie bestehen aus an sich nicht explosiven Nitro-Verbindungen mit Salpeter oder Chlorat.

Knallquecksilber, $C_2HgN_2O_2$, wurde im Jahre 1800 von HOWARD entdeckt; es ist das Quecksilbersalz der mit der Cyansäure polymeren Knallsäure. Das weisse im trockenen Zustande sehr explosive Pulver wird hergestellt durch Einwirkung von Salpetersäure auf Alkohol und Quecksilbernitrat.

Knallquecksilber bildet weisse Kryställchen, die sich aus siedendem Wasser umkrystallisiren lassen und in kaltem Wasser fast unlöslich sind. Es ist sehr giftig, feucht fast ganz unexplosiv, trocken detonirt es durch Schlag mit äusserster Heftigkeit. Das Knallquecksilber findet als Sprengmittel eine ausgedehnte Anwendung; man benutzt es als Explosionserreger für grössere Mengen anderer Sprengstoffe; eine Mischung von Knallquecksilber mit Salpeter oder anderen Zusätzen dient zur Füllung der Zündhütchen.

Knallsilber, das Silbersalz der Knallsäure, ist viel explosiver als das Quecksilbersalz; es dient zu Spielereien, wie Knallerbsen und Knallbonbons.

Nitroglycerin. Ausgezeichnet durch Explosionswirkung, Stärke und Brisanz sind die meisten organischen Salpetersäureester, wie:

Salpetersäure -Methylester $CH_3 — O — NO_2$
„ -Aethylester $C_2H_5 — O — NO_2$
„ -Glycolester $C_2H_3(O — NO_2)_2$

Salpetersäure -Glycerinester $C_3H_5(O - NO_2)_3$
Nitromannit .... $C_6H_8(O - NO_2)_6$
Trinitrocellulose, Schiessbaumwolle $C_6H_7O_2(O - NO_2)_3$.

Von diesen haben nur Nitroglycerin und Schiessbaumwolle technische Verwendung gefunden, weil sie leicht und billig dargestellt werden können und die stärksten Wirkungen geben.

Nitroglycerin gewinnt man, indem man Glycerin mit einem Gemisch von concentrirter Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure zusammen bringt; giesst man das Reactionsgemisch in Wasser, so scheidet sich das Nitroglycerin als Oelschicht ab, welche durch Waschen mit Wasser und Sodalösung von den Säuren befreit wird.

Das reine Nitroglycerin ist eine ölige, geruchlose, farblose Flüssigkeit von anfangs süsslichem, später brennendem Geschmack, welche bei 15° das specifische Gewicht von 1·601 zeigt, in Wasser kaum, in absolutem Alkohol leicht löslich, mit Aether, Chloroform und Benzol mischbar ist. Seine hervorstechendste Eigenschaft ist die überaus heftige Explosivität; selbst kleine Mengen können bei der Detonation furchtbare Wirkungen hervorbringen. Durch Wärme freilich ist das Nitroglycerin nicht besonders leicht zur Explosion zu bringen; in dünner Schicht flach ausgegossenes Nitroglycerin kann man sogar anzünden und ohne Explosion abbrennen lassen.

Das Nitroglycerin bewirkt deutliche Vergiftungssymptone; sein Dampf veranlasst heftige Kopfschmerzen und Uebelkeiten. In der Medicin wird es in Dosen von 0·0002 — 0·0005—0·001 *g* verwendet bei Angina pectoris, Migräne, Neuralgien, Seekrankheit und einigen Formen von Anaemie, besonders des Gehirns. Es darf niemals in Substanz, sondern nur in alkoholischer oder öliger Lösung aufbewahrt werden.

Um die praktische Verwerthung des Nitroglycerins als Sprengmittel hat sich der schwedische Ingenieur A. Nobel die grössten Verdienste erworben Das Nitroglycerin für sich konnte keine erhebliche, praktische Bedeutung erlangen, da seine flüssige Beschaffenheit viel Unbequemlichkeit beim Transport und in der Handhabung und auch Gefahr mit sich brachte. Nobel hatte den glücklichen Gedanken, das Nitroglycerin von einem pulverförmigen, festen Körper aufsaugen zu lassen und diese feste, leicht transportable Mischung als Sprengmittel zu benutzen. Man bezeichnet solche Präparate als Dynamite. Das meist gebrauchte unter ihnen ist das Kieselguhrdynamit, welches aus 75% Nitroglycerin und 25% calcinirter Infusorienerde besteht. Dynamit ist bei richtiger Behandlung ziemlich ungefährlich, brennt selbst in grösseren Mengen meist ruhig ab, ist auch gegen Druck und Stoss nicht sehr empfindlich und kann daher gut transportirt werden. Dagegen wird es durchaus sicher und vollständig durch geringe Mengen gewisser detonirender Körper, wie Knallquecksilber, zur Explosion gebracht.

Dynamit ist an Brisanz dem Schwarzpulver bedeutend überlegen und hat sich daher rasch als Sprengmittel namentlich für Gesteinssprengungen eingebürgert. Allein es entfaltet doch nicht die ganze Kraft des Nitroglycerins, da es eben 25% Kieselerde enthält. Es hat ferner den grossen Nachtheil, unter starkem Druck und namentlich unter Wasser das Nitroglycerin aussickern zu lassen. Diese Uebelstände werden vermieden bei Nobel's neueren Sprengmitteln, welche als Träger des Nitroglycerins eine an sich explodirbare und das Nitroglycerin viel fester bindende Substanz enthalten. Diese Substanz ist Collodiumwolle; geringe Mengen davon, in Nitroglycerin gelöst, genügen, um gallertartige oder gar gummiähnliche Mischungen zu geben. Eine Mischung von 93% Nitroglycerin und 7% Collodiumwolle — die Sprenggelatine — ist gummiartig und elastisch und liefert bei der Explosion nur gasförmige Stoffe. Durch Zusatz von nur 3—4% Collodiumwolle zum Nitroglycerin erhält man eine dickflüssige Gallerte, welche nun viel weniger Zumischpulver als das reine Nitroglycerin braucht, um ein plastische, feste, dynamitähnliche Masse zu liefern; durch Zusatz von salpeterhaltigen, fast vollständig vergasenden Zumischpulvern zu dieser Gallerte bereitet man den Gelatinedynamit, der viel stärker als der Guhrdynamit ist, und nur einen geringen Rückstand bei der Explosion hinterlässt. Die gelatinirten Sprengmittel geben weder unter hohem Druck noch unter Wasser Nitroglycerin ab; sie sind auch gegen mechanische Erschütterungen wie gegen Wärme unempfindlicher, als das Kieselguhrdynamit, und verdrängen letzteres mehr und mehr.

Schiessbaumwolle. Baumwolle, d. i. fast reine Cellulose, wird durch Salpeterschwefelsäure leicht in Salpetersäureester verwandelt, nitrirt; je nach der Dauer der Einwirkung treten mehr oder weniger Nitrogruppen ein. Die niederen Nitrirungsstufen (Cellulose-Dinitrat bis -tetranitrat) sind in einem Gemisch von Alkohol und Aether löslich. Eine solche Lösung — hergestellt durch Behandlung von Baumwolle mit Salpeterschwefelsäure bestimmter Concentration, Auswaschen der so entstandenen „Collodiumwolle“ und Auflösen derselben in Aetheralkohol — wird Collodium genannt; sie hinterlässt beim Verdunsten die Collodiumwolle in Gestalt zusammenhängender Häute und wird bekanntlich in der Chirurgie, ferner in der Photographie verwendet. Die Verwendung der Collodiumwolle in der Sprengstofftechnik als Gelatinirungsmittel für Nitroglycerin ist schon im vorigen Abschnitt besprochen.

Höher nitrirte Salpetersäureester der Cellulose (Tetranitrat bis Hexanitrat) sind die Bestandtheile des wichtigen, unter dem Namen „Schiessbaumwolle“ bekannten Sprengstoffs, welcher im Jahre 1846 von Schönbein und Böttger entdeckt wurde.

Zu seiner Herstellung werden Baumwollabfälle in ein Gemisch aus stärkster Salpetersäure und stärkster Schwefelsäure getaucht, einige Minuten darin herumgezogen, dann wieder herausgenommen und von dem Säuregemisch durchtränkt, längere Zeit sich selbst überlassen; hierauf wird die nitrirte Baumwolle mit Wasser gewaschen, im Holländer zu Brei zerrissen, nochmals sehr sorgfältig gewaschen, da ungenügend gewaschene Schiessbaumwolle sich allmählich von selbst — zuweilen unter Explosion — zersetzt, und endlich vorsichtig getrocknet.

Lose Schiessbaumwolle gleicht in ihrem Aussehen durchaus der gewöhnlichen Baumwolle, fühlt sich aber rauher an, ist in Alkohol und Aether nicht löslich, entzündet sich leicht und verbrennt äusserst lebhaft ohne Explosion. Schiessbaumwolle hat zuerst in comprimirtem Zustande als Sprengstoff Verwendung gefunden zur Füllung von Torpedos und Granaten; obgleich gegen Stoss und Schlag ziemlich unempfindlich, explodirt die zu Prismen oder Cylindern durch hydraulischen Druck comprimirte Schiessbaumwolle mit grösster Heftigkeit durch die Entzündung von Knallquecksilbersätzen. Bei der Explosion unter Druck liefert sie freien Stickstoff, Wasserstoff, Wasserdampf, Kohlenoxyd und Kohlensäure als Zersetzungsproducte; es entstehen mithin nur gasförmige Producte, die Schiessbaumwolle explodirt ohne Entwickelung von Rauch, ohne Hinterlassung eines Rückstandes. Ihrer directen Verwendung als rauchfreies Gewehrpulver stand indessen ihre gar zu hohe Brisanz entgegen. Neuerdings ist diese Schwierigkeit überwunden; die mächtige Umwälzung in der militärischen Technik, welche jüngst durch die Einführung des rauchlosen Pulvers veranlasst ist, wurde dadurch ermöglicht, dass man Mittel auffand, die Verbrennungsgeschwindigkeit der Schiessbaumwolle durch geeignete Behandlung soweit herabzusetzen, dass sie als Gewehrpulver nutzbar wird. Die Einzelheiten der Verfahren zur Herstellung der gegenwärtig in den Armeen eingeführten rauchlosen Pulver werden natürlich geheim gehalten. Das Princip dieses Verfahren besteht darin, dass fein zerriebene Schiessbaumwolle mit Essigäther, Aceton oder ähnlichen Lösungsmitteln „gelatinirt“ wird; ohne dass eigentliche Lösung stattfindet, quillt die Schiessbaumwolle in diesen Flüssigkeiten unter Bildung einer homogenen gallertartigen Masse auf; aus der gelatinirten Masse kann nun durch Pressen oder Verdunsten das Lösungsmittel ganz oder theilweise entfernt werden; aus der dann zurückbleibenden plastischen Gelatine wird endlich das Pulver selbst durch Zerschneiden in dünne Blättchen oder durch Ausstanzen zu Körnern hergestellt; durch verschiedenartige Behandlung bei der Entfernung des Lösungsmittels — eventuell noch durch Beigabe unwirksamer verbrennlicher Zusätze — kann man die Brisanz reguliren und die Eigenschaften des Pulvers je nach Wunsch den einzelnen Waffen anpassen.

Pikratpulver. Zu den explosiven Nitroverbindungen gehört die Prikrinsäure mit ihren Salzen, welche leicht aus Phenol oder besser aus Phenolsulfosäure und Salpetersäure darzustellen ist.

Die Pikrinsäure, in schwefelgelben Blättchen krystallisirend, von stark bitterem Geschmack, brennt angezündet ohne Explosion ab, kann aber explodiren, wenn der Dampf überhitzt wird, ist gegen Stoss unempfindlich, explodirt aber sicher und brisant mit Knallquecksilber. Sehr explosiv beim Erhitzen und bei Stoss sind die Salze; setzt man ihnen noch Kaliumchlorat oder Salpeter zu, so ist ihre Energie eine sehr bedeutende. Das Melinit von TURPIN, aus Ammonpikrat und Salpeter bestehend, war vor 1888 in Frankreich versuchsweise als Gewehrpulver eingeführt, ist aber wegen seiner Gefährlichkeit bei Transport und Aufbewahrung wieder verlassen. Zum Füllen von Brisanzgranaten scheint es noch im Gebrauch zu sein.

AD. KREUTZ.

Faeces. Die Faeces, das Excret des Dickdarmes, bestehen aus den unverdauten Resten und Derivaten der Nahrung und der Verdauungssäfte nebst Darmwand-Epithelien und Bacterien.

Die Beschaffenheit der Faeces ist darum ebenso sehr von Menge und Art der Nahrungsmittel, wie vom normalen oder abnormen Verlauf der Verdauungsthätigkeit abhängig. Auch durch Einnahme von Medicamenten wird dieselbe beeinflusst.

Die Menge der Faeces ist vor allem von der Nahrung abhängig. Be normaler gemischter Nahrung beträgt die tägliche Menge ca. 130 *g* (34 *g* trocken), also ca. 5% der festen Stoffe der Nahrung, bei vegetabilischer Diät steigt die Menge bis zu 13% der eingeführten an Gewicht so wesentlich grösseren Nahrung, um bei reiner Fleisch-Diät auf 1% der Einfuhr-Menge herabzugehen.

Bei Ausschluss von Nahrung hört aber die Absonderung von Faeces nicht auf; ja die Menge der Faeces bei Hunger, wobei dieselben nur aus den eingedickten Umwandlungsproducten der in den Darm secernirten Drüsensecreten besteht, ist nur um weniges geringer als die bei reiner, gut verdauter Fleischkost.

Die Consistenz und Form der Faeces ist hauptsächlich durch deren Wassergehalt gegeben, der um so geringer ist, je länger die Faeces der Darmresorption unterliegen, so dass dieselben bei tagelangem Verweilen aus ihrer wurstförmigen plastischen Gestaltung in die steinharten Knollen (Skybala) übergehen. Der Wassergehalt ist aber auch von der Nahrung abhängig. Bei Fleischkost ca. 60%, bei gemischter Kost 75%, bei vegetarischer Kost 85% Wasser.

Die Farbe der Faeces, von farblos bis pechschwarz wechselnd, ist in normalen Fällen dunkelbraun durch Urobilin, das Reductions-Umwandlungs-Product des Gallenfarbstoffes; auch hiebei macht sich der Einfluss der Nahrung geltend; Fleischkoth ist relativ der dunkelste, Milchkoth hell.

Beim Hungern und bei Darmblutungen ist die Farbe pechartig. Durch Medicamente können abnorme Färbungen erzeugt werden, so durch Eisen- und Wismutsalze in Folge der Bildung von Sulfiden schwarze Färbung; Calomel erzeugt in Folge seiner die Zersetzung der Gallenfarbstoffe verhindernden Wirkung grüne Färbung durch Abscheidung von Biliverdin, Rhabarber erzeugt gelbe Färbung, ebenso Gummigutti u. a.

Der Geruch der Faeces rührt von flüchtigen Fettsäuren und Kohlenwasserstoffen, ferner von Schwefelwasserstoff, Scatol und anderen flüchtigen Bestandtheilen her.

Die Reaction der Faeces, gewöhnlich deutlich alkalisch, wird öfters sauer oder neutral gefunden; die saure Reaction ist eine Folge des Ueberwiegens der mit Säurebildung einhergehenden Kohlenhydrat-Gährungen über die mit Ammoniakbildung verbundene Eiweisszersetzung im Dickdarm.

Die Bestandtheile der Faeces sind der Hauptsache nach von der Nahrungs-Einfuhr abhängig. Mikroskopisch findet man bei gemischter Nah-

rung: Pflanzenzellen, die charakteristischen Spiralzellen und ganze Parenchymstücke von Früchten und Gemüsen. Stärkekörner findet man bei normaler Verdauung fast nicht; jedes reichlichere Auftreten von Amylum im Stuhl ist pathologisch und ein Zeichen entweder für zu rasche Passage durch den Darm oder für Behinderung der Einwirkung der Verdauungssäfte.

Dagegen findet man auch im normalen Stuhle bei Fleischgenuss fast stets vereinzelte Muskelfasern, die mehr-minder deutlich Form und Querstreifung zeigen; ein reichlicheres Auftreten von Muskelfasern oder gar Muskelbündeln muss aber als Zeichen mangelhafter Ausnützung betrachtet werden. Bindegewebe und elastische Fasern finden sich bei Fleischnahrung fast regelmässig. Stücke coagulirten Eiweisses oder geronnener Milch sind stets ein Zeichen schlechter Ausnützung, meistentheils in Folge von Diarrhöen.

Fette in Tröpfchenform, Fettsäuren in den bekannten Nadel- und Büschelformen sind in geringer Menge regelmässige Befunde im normalen Stuhl.

Eine Vermehrung des Fettes findet sich in seltenen Fällen als Folge übermässiger Einfuhr, häufig als Folge mangelnder Gallenabsonderung. Findet sie sich auch oft bei Pancreas-Erkrankung, so ist sie doch kein sicheres Symptom derselben. Mangel des Pancreas-Secretes scheint eine viel geringere Spaltung des Fettes, als normal (39·8% gegen 84·3%) hervorzurufen.

In verhältnismässig geringer Menge findet man im normalen Stuhle Epithelien der Darmwand. Es sind dies, abgesehen von den geringen Beimengungen von Pflaster-Epithel, das dem oreficium ani entstammt, Cylinder-Epithelien in den verschiedensten Uebergängen von annähernd normal gestalteten bis zu kaum mehr als Epithelien erkennbaren „Verschollungs"-Formen (Nothnagel).

Bei katarrhalischer Reizung erscheinen sie in massenhafter Vermehrung zugleich mit Leucocyten.

Einen regelmässigen und keineswegs in seiner Menge zu unterschätzenden Bestandtheil der Faeces bilden Bakterien. Ihre Menge schwankt zwischen 25000 bis 300000 Keimen im Milligramm Faeces.

Zu den regelmässigen mikroskopischen Befunden des Stuhles gehören noch eine Reihe von Bestandtheilen, die sich in Krystallformen finden; dahin gehören Cholestearin (ohne diagnostische Bedeutung), die Charcot'schen Krystalle (häufige Begleiterscheinung von Darmhelminthen), oxalsaurer Kalk (nach Gemüsegenuss) und Tripelphosphate in ihren bekannten, öfters schlecht ausgebildeten, scheiterartig aneinanderliegenden Sargdeckelformen.

Die chemische Untersuchung der Faeces ergibt unter normalen Verhältnissen, abgesehen von den unverdaulichen Resten der Nahrungsbestandtheile:

ca. 70—80% Wasser,
ca. 9—10% Fette,
ca. 1% Salze,
ca. 1—4% N,

von den Fetten sind ca. 20·5—27·8% Neutralfett, 26—50% freie Fettsäuren und 30—50% Seifen.

Im Hungerkoth bei dem Hungerkünstler Cetti fanden sich in der täglichen Faeces-Menge von 20 *g* (trocken 3·47 *g*) 0·2 *g* N und 1·2 *g* verseifbare Fette.

Bei N-freier Kost fanden sich 0·7 *g* N.

Bei Ernährung mit 2—3 Litern Milch 1—1·5 *g* N.

Bei vegetabilischer Diät 1·5—4 *g* N.

Fernere Bestandtheile der Faeces sind organische Säuren (Buttersäure, Isobuttersäure, Essigsäure, Capronsäure, Valeriansäure), Phenole, Indol, Skatol ein saccharificirendes und ein invertirendes Ferment und anorganische Salze, insbesonders Erdphosphate.

Aus neuerer Zeit liegt eine Aschen-Analyse normalen Kothes von Grundzach vor:

Chlor	0·344
Kaliumoxyd	12·000
Natriumoxyd	3·821
Calciumoxyd	29·250
Magnesiumoxyd . . .	7·570
Eisenoxyd	2·445
Phosphorsäureanhydrid	13·760
Schwefelsäureanhydrid.	0·653
Kieselsäure	0·052
Sand	4·460

Die Analyse zeigt, dass 22·13% aller Alkalien mit Mineralsäure verbunden sind, während 77·87% durch organische Säuren oder Kohlensäure abgesättigt sind, die wohl bei der Darmgährung entstanden sein müssen.

Der Nachweis pathologisch vermehrter oder abnormer Bestandtheile (z. B. Hämatin bei Darmblutungen, unveränderter Galle bei Diarrhöen) kann in der wässerigen oder spirituösen Lösung der Excremente erfolgen. Der Nachweis der Salze erfolgt in der Asche. Im Allgemeinen wird jedoch von einer chemischen Analyse Abstand genommen und nur eine makro- und mikroskopische Untersuchung vorgenommen. Durch letztere werden auch pflanzliche und thierische Parasiten, welche sich oft in grosser Menge vor finden, nachgewiesen.

Giftwirkung. Untersuchungen bezüglich der Giftigkeit von Faeces haben gezeigt, dass normalen Stühlen eine sehr geringe Giftigkeit zukommt.

Wenn man 100 *g* Faeces auf 1000 Wasser zerschüttelt und von der filtrirten Lösung einer Maus einen Cubikcentimeter subcutan beibringt, so verträgt dies die Maus beinahe ohne jeden Nachtheil.

Dagegen zeigen Faeces bei Darmkrankheiten, Typhus, Dysenterie, Intestinal-Catarrh äusserst heftige Giftwirkungen.

Ebensolche Giftwirkungen fanden sich bei Miliar-Tuberkulose, bei den acuten Infectionskrankheiten (Scarlatina, Morbillen, Diphtherie, Angina), bei Morbus Brigthii, insbesonders heftig bei Urämie und bei einer Reihe von Hautkrankheiten ohne Darm-Erscheinungen.

Normale Faeces sowie Faeces bei den verschiedensten pathologischen Zuständen enthalten einen Körper, der durch Diffusion gewonnen und Thieren subcutan beigebracht, je nach Concentration mehrtägige Glycosurie von mehreren Zehntel Percent bis zu einem Percent hervorruft. Diffusate von diabetischen Stühlen zeigen diese Eigenschaft in besonders hohem Grade (Toepfer).

E. FREUND.

Meconium, Kindspech, der Darminhalt des Neugeborenen, den es während der Geburt oder kurz nachher entleert, stellt eine dunkelgrüne, fast schwarze, zähe, meist geruchlose Masse dar. Da von den Drüsen des Darmtractus die Leber die einzige ist, welche sich zur Zeit des Foetallebens in voller Function befindet, so stellt eingedickte Galle auch den Hauptbestandtheil des Meconiums dar. Es fehlen daher auch die verschiedensten Verdauungsproducte, die sonst in den Faeces enthalten sein können. Von Sachen, die von aussen in den Verdauungstractus gelangend, Bestandtheile der Faeces sein können, kommt für den Foetus nur der Inhalt des Fruchtwassers in Betracht, dessen Epidermisschuppen und Lanugohaare sich natürlich, wie die abgestossenen Epithelien des Darmes dem Meconium beimengen. Ebenso wie Verdauungsproducte und Speisereste dem Meconium fehlen müssen, so gilt dies auch für die durch Fäulnis gebildeten Stoffe. Denn während Fäulnisbacterien einen grossen Theil der normalen Faeces ausmachen, finden sich solche im foetalen Darmtractus nicht. Dem Mangel der Darmfäulnis verdankt das Meconium seinen Gehalt an unverändertem Gallenfarbstoff, Bilirubin und Biliverdin, die durch Fäulniss in Hydrobilirubin verwandelt werden. Der Gehalt an Wasser im Meconium ist: 720—800 p. M. Unter den festen Stoffen sind gefunden: Gallenfarbstoffe, Gallensäure, Mucin, Fett, Seifen, phosphorsaure Erden und Hämatoidinkrystalle.

VAHLEN.

Farbstoffe. Als Farbstoffe bezeichnet man Substanzen, welche die Fähigkeit besitzen, andern Körpern auf mechanischem Wege die für den Farbstoff charakteristische Färbung bleibend zu ertheilen. Solche Substanzen kommen in der Natur fertig gebildet vor und zwar ebensowohl im Mineralreich, wie als physiologische Producte des thierischen und pflanzlichen Organismus. Dem Bestreben, diese Farbstoffe auf künstlichem Wege nachzubilden, verdanken wir eine grosse Zahl sowohl organischer, als anorganischer „künstlicher Farbstoffe,“ von denen namentlich die ersteren, unter dem Sammelnamen Theerfarbstoffe bekannt, in Mannigfaltigkeit der Constitution und Nuance die natürlich vorkommenden bei weitem übertreffen. Der besseren Uebersichtlichkeit halber scheint es geboten, die Mineralfarbstoffe, Pflanzenfarbstoffe und Theerfarbstoffe gesondert abzuhandeln.

1. Mineralfarbstoffe.

Die auch als Erdfarben bezeichneten natürlichen Mineralfarben werden aus den in der Natur vorkommenden gefärbten Mineralien durch Pulvern, Schlämmen oder Erhitzen gewonnen. Die diesen natürlichen Mineralfarben nachgebildeten chemischen Präparate, die als künstliche Mineralfarben im Handel vorkommen, zeichnen sich vielfach vor ersteren durch lebhafteres Feuer und grösseres Deckvermögen vortheilhaft aus; jedoch ist zu beachten, dass gerade die schönsten künstlichen Mineralfarben häufig ganz enorm giftige Substanzen darstellen, deren Anwendung zum Färben von Gegenständen des täglichen Gebrauches, zur Bereitung von Schminken oder gar zur Färbung von Genusswaren deshalb aufs peinlichste vermieden werden müsste. Leider wird in dieser Beziehung auch heute noch theils aus Unwissenheit, theils aus Indolenz viel gesündigt. So ist es vorgekommen, dass ein Fabrikant von grünen Rouleaux über die Beschlagnahme seines Warenvorrathes höchlichst entrüstet war, weil die Rouleaux ja nur mit Schweinfurtergrün angestrichen waren, andererseits ist beispielsweise die Zahl der „vegetabilischen“ Schminken, die hohe Procentsätze von Blei und Wismut aufweisen, immer noch eine recht erkleckliche. Bei Besprechung der einzelnen, natürlichen und künstlichen Mineralfarbstoffe wird auf die gesundheitsschädlichen besonders hingewiesen werden und die Methoden zum Nachweis derselben kurz besprochen. Die Anordnung erfolgt einfach nach den Farben.

A. Weisse Farbstoffe. Von den in der Natur vorkommenden Producten finden hauptsächlich Calcium-Verbindungen Anwendung; namentlich der gebrannte Kalk, als Aetzkalk, Perlweiss, Wienerweiss, zum Weissanstrich von Mauern. Eine gewisse Gefahr für die Arbeiter liegt in der leicht statthabenden Verstäubung des Aetzkalkes, die soviel wie möglich vermieden werden soll. Kreide, dient fein gepulvert und geschlämmt als Malermaterial, sowie als Zusatz zu Schminken. Die Anwendung von Gyps und Thon, sowie von Talk und Steatit als Aufhellungsmittel für andere Farben (Carmin etc.) ist völlig unbedenklich. Erwähnenswerth ist hiebei, dass das Pulver des Talks (Magnesiumsilicat, resp. carbonat) auch als spanische Kreide, oder Venetianerweiss im Handel vorkommt, welch letzterer Name auch zur Bezeichnung einer Bleiweissorte verwendet wird, so dass bei der Untersuchung von Venetianerweiss stets auf Bleiverbindungen Rücksicht zu nehmen ist. Selten wird als Farbstoff der natürlich vorkommende Schwerpath benutzt, hingegen häufig das viel feiner vertheilte, durch Fällung dargestellte künstliche Baryumsulfat, das unter den Namen Permanentweiss wegen seiner hohen Deckkraft und seiner relativen Unveränderlichkeit durch Atmosphärilien als Maler- und Anstrichfarbe vielfach benutzt wird. Da Baryumsulfat wegen seiner sogut wie absoluten Unlöslichkeit die ungiftigste unter allen Baryumverbindungen ist, so ist gegen seine Anwendung keine Einsprache zu erheben. Gefährlicher hingegen ist das als Bleiweiss bekannte basische Bleicarbonat,

das unter den Namen Kremserweiss, Venetianerweiss sowohl als Anstrichfarbe, wie zur Darstellung pulveriger und halbflüssiger Schminken dient. Das als giftig zu vermeidende Bleiweiss ist leicht kenntlich durch sein hohes spec. Gewicht, sowie dadurch, dass es mit Schwefelwasserstoffwasser übergossen, sofort intensiv braun bis schwarz wird. Das sogenannte Pattinsonische Bleiweiss ist Bleioxychlorid, wegen seiner grösseren Löslichkeit ist es noch gefährlicher, als das gewöhnliche Bleiweiss. Wismutweiss ist basisches Wismutnitrat oder Chlorid; es dient wie Blei vielfach als Schminkmittel, hat aber, wie dieses den Nachtheil, gegen Schwefelwasserstoff sehr empfindlich zu sein, eine Eigenschaft, die man zum Nachweis des Wismutweiss benutzen kann. (Vergleiche übrigens die Tabelle über den Nachweis der Mineralfarben). Am relativ unschädlichsten, aber auch am mindesten wirksam ist das Zinkweiss (Zinkoxyd), das sich besser als Aufhellungsmittel für andere Farben (zur Herstellung von Rosatönen aus Carmin), denn als eigentliche weisse Schminke eignet. Es wird durch Schwefelwasserstoff nicht verändert.

B. Gelbe Mineralfarbstoffe. Von natürlichen Farbstoffen finden zumeist die als Ocker, Terra di Siena etc. bekannten Verbindungen des Eisenoxydes mit Wasser und andere Substanzen Anwendung, die übrigens auch künstlich durch Fällung von Ferrisalzlösungen mit Aetzkalk oder Ammoncarbonat und Glühen des erhaltenen Niederschlages gewonnen werden. Das natürlich vorkommende Auripigment (Schwefelarsen) findet wohl kaum Anwendung als Farbe. Unter den künstlichen Farben sind vor allem die gelben Chromfarben zu erwähnen: chromsaures Blei, Zink oder Cadmium, die durchwegs als giftig zu bezeichnen sind. Ueber Wirkung und Nachweis wolle man die Artikel Chrom in den Bänden Pharmakalogie und Chemie vergleichen Ein Gemenge von Bleichromat mit Schwerspath kommt als Casselergelb vor, unter demselben Namen findet sich im Handel ein durch Zusammenschmelzen von Bleiglätte oder Bleiweiss mit Salmiak dargestelltes Präparat, das annähernd der Zusammensetzung $PbCl_2 + 7PbO$ entspricht. Aehnlich zusammengesetzt ist auch das Montpelliergelb. Massicot ist Bleioxyd. Das sogenannte Neapelgelb ist antimonsaures Bleioxyd. Alle diese Substanzen, sowie das wegen seiner geringen Haltbarkeit nur selten (zur Herstellung von Goldbronze bei Tapetendruck und zum Bedrucken von Geweben) benutzte Jodblei sind selbstverständlich für die Färbung von Genussmitteln oder von Spielwaren, die leicht in den Mund genommen werden können, absolut unzulässig. Als Jaune brillant wird Schwefelcadmium angewendet, das gegenüber den Bleifarben den Vorzug besitzt, durch Schwefelwasserstoff nicht verändert zu werden; dagegen gehen einige Arten desselben an feuchter Luft leicht unter Sauerstoffaufnahme in weisses Cadmiumsulfat über.

C. Rothe Mineralfarbstoffe. Als solche dienen zunächst Eisenfarbstoffe (Ziegelerde, Rotheisenstein, das bei der Bereitung des Nordhäuser-Vitriolöls zurückbleibende Caput mortuum, das durch nochmaliges Glühen unter Zusatz von Kochsalz eine schön feuerrothe Farbe liefert) und Zinnober (Quecksilbersulfid), das sowohl (in Idria, Almaden etc.) bergmännisch gewonnen, als auch auf künstlichem Wege (Sublimation von Quecksilber mit Schwefel und nachheriges Verreiben des Sublimates, oder durch Erwärmen von SHg und Kalilauge etc.) dargestellt wird. Seltener wird Antimonzinnober (Dreifachschwefelantimon) und stark geglühtes arsensaures Kobaltoxydul benutzt, welch letzteres angeblich nicht sehr giftig sein soll, weil es nach dem Schmelzen schwer löslich wird. Der Vollständigkeit halber seien hier noch erwähnt Pink-Colour (zinnsaures Chromoxyd) und der Cassius'sche Goldpurpur, eine zinnhaltige Farbe, die hauptsächlich in der Porzellanmalerei und zum Färben von Glasflüssen Anwendung findet. Viel benützt wird Mennige (Bleioxyd).

D. Grüne Mineralfarben. Von Naturproducten gehören hieher das Berggrün (Malachitgrün, Tirolergrün), das aus Malachit (basischem Kupfer-

carbonat) besteht, ferners das sogenannte Seladongrün (Veronesergrün), das aus Grünerde, einem Zersetzungsproducte des Augits, durch Zerreiben bereitet wird. Es besteht hauptsächlich aus kieselsaurem Eisenoxydul. Als grüner Ocker (künstliche Grünerde) kommt ein Gemenge von Ocker mit Berlinerblau vor. Unter den künstlich dargestellten grünen Mineralfarben sind es vor allem die Kupfer- und in zweiter Linie die Chrom-Verbindungen, die besonders viel angewendet werden. Die schönste, aber auch giftigste unter den Kupferfarben ist das arsenigsaure Kupfer, das je nach Darstellungsweise und Eigenschaften als SCHEELE'sches Grün, Schweinfurtergrün, Kupfergrün bezeichnet wird. Da durch die Anwendung dieser Farbe zum Tapetendruck, zum Färben von Kleidungsstücken etc. zu wiederholten Malen gefährliche Arsen-Vergiftungen hervorgerufen wurden, so ist dieselbe jetzt untersagt. Der Nachweis des Schweinfurtergrün ist leicht zu führen; es wird in Salzsäure gelöst, mit Schwefelwasserstoff gefällt und in der Fällung Arsen und Kupfer wie üblich nachgewiesen. Das Mineralgrün des Handels besteht in vielen Fällen aus Kupfercarbonat, dem zur „Erhöhung“ der Farbe wechselnde Menge arsenigsauren Kupfers zugemischt sind; selbstverständlich sind auch diese „Mineralgrüne“ nicht zur Verwendung zuzulassen. Auch das sogenannte Kalkgrün ist eine arsenhältige Farbe; es wird erhalten, indem man einen Brei aus arseniger Säure und Aetzkalk mit Kupfervitriol fällt, wobei sich im Wesentlichen ein Gemenge aus Kupferarsenit und Calciumsulfat bildet. Ebenfalls stark giftig sind Grünspan (=Kupferacetat) und alle jene Farben, die selben enthalten. Sonstige kupferhältige grüne Farben sind Gentele's Grün (zinnsaures Kupfer), Ruhlman's Grün (basisches Kupferchlorid), Elsners (als giftfrei bezeichnetes) Grün, das durch Fällung eines Gemisches aus Kupfervitriollösung, Gelbholzabkochung und Zinnsalzlösung mit Natronlauge erhalten wird, ferner Casselmanns Grün (ein wasserhältiges, basisches Kupfersulfat), Borkupfergrün, durch Fällung von Borax mittels Kupfervitriol erhalten etc. Hieher gehört auch eine als arsenfreies Grün bezeichnete Farbe, die aus einem Gemisch von Kupferlasur mit Chromgelb, Kreide und Eisenoxyd besteht. Unter den Chromverbindungen finden hauptsächlich Chromoxyd, das borhaltige Guignet's Grün, das Elsner'sche Chromgrün (ein durch Fällung hergestelltes inniges Gemenge von Bleichromat mit Berlinerblau), sowie das sogenannte Naturgrün (ein bei der Fabrikation künstlicher Blumen benutztes Gemisch aus Guignets Grün und Pikrinsäure) Anwendung. Von anderen Substanzen seien hier noch erwähnt: RINMANN's Grün (durch Glühen von Kobaltsalzen mit Zinkoxyd erhältlich), ferners das als Mangangrün (Barytgrün) benutzte mangansaure Baryum.

E. Blaue und violette Mineralfarben. Ausser Kupferlasur und Vivianit kam in früherer Zeit noch gepulverter Lasurstein (Lapis Lazuli) zur Anwendung, der heute wohl gänzlich durch das bedeutend billigere künstliche Ultramarin verdrängt ist. Letzteres, das der Analyse nach als Hauptbestandtheile Kieselsäure, Aluminium, Alkalisulfide und Kohle enthält, kann wohl unbedenklich überall angewendet werden. Eine andere, in Folge ihrer Unlöslichkeit ebenfalls unschädliche Farbe ist das Berlinerblau (Ferroferricyanid, durch Fällung von Ferrisalzen mit gelbem Blutlaugensalz oder von Ferrosalzen mit rothem Blutlaugensalz erhältlich), das mit wechselnden Mengen weisser Zusätze vermischt, als Mineralblau im Handel vorkommt. Auch die Smalte, ein durch Kobalt blau gefärbtes Aluminium-Natrium-Silicat, sowie das sogenannte Kobaltblau (durch Fällung von Kobaltsalzen mit Alaun dargestellt) sind als ungefährlich zu bezeichnen. Violette Farben sind das Nürnbergerviolett (Manganviolett = Manganiphosphat) und das aus Zinnoxyd-Chromoxyd bestehende Zinnviolett, das namentlich für Tapetendruck und zum Bemalen von Fayence benutzt wird, endlich das Kupferviolett (GUYARD's Violett). Letzteres erhält man, wenn man eine Lösung von

Kupfer-Ammonsulfat mit Ferrocyankalium fällt und den entstandenen Niederschlag bei Luftzutritt erhitzt; es entweichen Cyan und Ammoniak und die Masse färbt sich unter Aufnahme von Sauerstoff violett. Diese Farbe zeichnet sich durch hohe Deckkraft aus und ist gegen verdünnte Säuren und Alkalien sehr widerstandsfähig.

F. Braune und schwarze Mineralfarben. Ausser dem als Terra Siena bezeichneten natürlich vorkommenden Eisenoxydhydrat, und der aus wasserhältigem Eisen-Mangan-Silicat bestehenden Umbra wird von natürlichen braunen Farben noch die kölnische Umbra benutzt, eine Art Braunkohle von brauner Farbe, erdig und zerreiblich, an der Kerzenflamme verbrennend. Natürlich vorkommende schwarze Farbstoffe sind die schwarze Kreide, ein in Thonschiefer eingelagerter Schwarzschiefer, dessen Färbung hauptsächlich durch Kohle bedingt ist, und der Graphit. Künstliche braune Farben sind Bleibraun (Bleisuperoxyd); Manganbraun (auch als Bisterbraun bezeichnet) ist Manganoxyd; Berlinerbraun entsteht aus Berlinerblau durch Erhitzen bei Anwesenheit von Luft, Hatchett's Braun, durch Fällung von Kupfersalzen mit rothem Blutlaugensalz gewonnen, dient als gewöhnliche Anstrichfarbe. Zur Darstellung schwarzer Farben verwendet man durchwegs Kohlenstoff und zwar zumeist in der fein vertheilten Form, die als Russ bekannt ist.

Zu den Mineralfarben gehören noch Musivgold (SnS_2), ferners Musivsilber (Zinn-Wismut oder Zinn-Quecksilber), dann die sogenannten Bronzefarben, die zumeist aus Messing bereitet werden; um denselben den eigenthümlichen farbigen Schimmer zu verleihen, löst man verschiedenfarbige Anilinfarben in Wasser auf, übergiesst mit dieser Lösung das Bronzepulver und vertheilt dieselbe durch genügend langes Bearbeiten recht gleichmässig. Als vegetabilische Bronzen bezeichnet man Lackfarben, die zumeist aus Rothholz oder Blauholz dargestellt werden; so liefert eine klar abgesetzte wässerige Rothholzabkochung beim Fällen mit Alaun einen goldgelben bis goldgrün metallisch schimmernden Niederschlag, der zur Tapetenfabrikation und zum Färben von Luxusleder benutzt wird. Brocatfarben sind fein gemahlener Glimmer, dessen verschiedene Sorten ein silberweiss bis goldgelb glänzendes Pulver geben.

Zum Nachweis von Mineralfarbstoffen bedient man sich der gewöhnlichen Methoden der qualitativen Analyse, die hier als bekannt vorausgesetzt werden dürfen. In den meisten Fällen aber ist es dort, wo es sich blos um eine vorläufige Orientirung handelt, nicht nöthig, den ganzen, ziemlich langwierigen Gang der systematischen Mineralanalyse durchzuführen, sondern es genügt die Anstellung einiger weniger Reactionen, um ziemlich sichere Anhaltspunkte für die etwa nachfolgende, vollständige Analyse zu gewinnen. Die wichtigsten dieser Reactionen sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengestellt.

Verhalten der weissen Farben.

A. Gegen Reagentien.

Name der Farbe	Salzsäure	Natronlauge	Schwefelammon	beim Glühen
Antimonweiss	löslich, Lösung durch Wasser getrübt	löslich	wird röthlichgelb	wird gelb und schmilzt
Bleiweiss	unter Brausen löslich, gibt Krystalle von Chlorblei	löslich	wird schwarz	wird bleibend gelb

Name der Farbe	Salzsäure	Natronlauge	Schwefelammon	beim Glühen
Bleioxychlorid	löslich ohne Brausen	beim Kochen löslich	wird schwarz	wird gelblich
Bleisulfat	unlöslich	beim Kochen löslich	wird schwarz	unverändert
Permanentweiss	unlöslich	unlöslich	unverändert	unverändert
Wismutweiss	unlöslich	unlöslich	wird schwarz	gibt rothbraune Dämpfe ab, welche blaues Lackmuspapier röthen
Zinkweiss	ohne Brausen löslich	löslich	unverändert	wird gelb, beim Erkalten wieder weiss
Zinnweiss	löslich	löslich	wird gelb	unverändert

B. Beim Erhitzen auf der Kohle.

Bleifarben liefern in der Reductionsflamme Bleikörner, welche in der Oxydationsflamme zu gelbem Bleioxyd werden, das um das Grübchen in der Kohle einen Beschlag bildet.

Antimonweiss gibt in der Reductionsflamme ein sprödes Metallkorn, das in der Oxydationsflamme unter Entwickelung weisser Dämpfe verbrennt und sich hierbei mit diamantglänzenden kleinen Krystallen bekleidet.

Wismutweiss bildet in der Oxydationsflamme einen regenbogenfarbigen Beschlag, der sich weit über die Kohle verbreitet.

Zinnweiss gibt ein dehnbares Metallkorn, das durch Salpetersäure in ein weisses Pulver verwandelt wird.

Zinkweiss verwandelt sich, nachdem es mit Kobaltlösung befeuchtet wurde, beim Glühen in der Oxydationsflamme in eine grüne Masse.

Die theueren weissen Farben werden oft mit billigeren versetzt, wie dies z. B. bei dem Bleiweiss mit fein gemahlenem Schwerspath oder auch mit Kreide oder Gyps geschieht. Bei weissen Farben ist ein solcher Zusatz eines derartigen weissen Körpers entschieden als eine Verfälschung der Waare anzusehen, indem diese Körper nicht das Deckungsvermögen des Bleiweisses haben und auch bedeutend billiger im Preise stehen als dieses. Bei den übrigen Farben kann ein Zusatz einer weissen Farbe nicht als eine Fälschung angesehen werden, indem der Zusatz in diesen Fällen dazu dient, um eine hellere Nuance der Farbe zu erzielen.

Verhalten der gelben Farben.

A. Gegen Reagentien.

Name der Farbe	Salzsäure	Natronlauge	Schwefelammonium	beim Glühen
Chromgelb und Chromroth	Grüne Lösung über weissem Bodensatz; letzterer bei starkem Verdünnen löslich	beim Kochen m. orangerother Farbe löslich	schwarz	schmilzt zu einer gelben Masse
Casselergelb	unverändert, beim Kochen weiss	beim Kochen hellfarbig, die Flüssigkeit gelb	schwarz	schmilzt
Neapelgelb	beim Kochen orange, dann weiss	rothgelb	braunschwarz	schmilzt bei hoher Temperatur
Massicot	weiss	in der kochenden Flüssigkeit zum Theile löslich	schwarz	schmilzt ziemlich schwierig

Name der Farbe	Salzsäure	Natronlauge	Schwefelammonium	beim Glühen
Bleijodid	wird weiss	wird gelöst	schwarz	schmilzt
Gelbes Ultramarin (chromsaurer Baryt)	gelbe Lösung, durch Schwefelsäure weisser Niederschlag	unverändert	unverändert	unverändert
Cadmiumgelb	löslich unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff	unverändert	unve ändert	schmilzt schwierig
Zinkgelb	gelbe Lösung	gelbe Lösung, weisser Rückstand	unverändert	schmilzt schwierig
Kobaltgelb	rothe Lösung	farblose Lösung, graublauer Rückstand	wird dunkel bis schwarz	bei starker Hitze schwärzlich
Auripigment	unverändert	farblose Lösung	gelbe Lösung	flüchtig
Mineralturpeth	löslich	unverändert	schwarz	wird roth

B. Beim Erhitzen auf der Kohle.

Chromgelb, Chromroth, Casselergelb, Massicot, Bleijodid } in der Reductionsflamme Bleikörner — mit Soda geschmolzen, geben Chromgelb und Chromroth gelbe Massen, die in Wasser löslich sind.

Neapelgelb, Bleikörner und weissen geruchlosen Rauch.
Auripigment, weissen nach Knoblauch riechenden Rauch.
Kobaltgelb, mit Thonerde geglüht, wird blau.
Cadmiumgelb gibt braunen Beschlag.

Die Prüfung mittelst des Löthrohres dient besonders zum Nachweise von Blei, Chrom, Antimon und Arsen. Das Schwarzwerden der Farbe beim Erhitzen deutet auf die Anwesenheit eines organischen Farbstoffes, z. B. irgend einer gelben Lackfarbe (Waulack, Schüttgelb u. s. w.)

Anmerkung. Die Verfälschung der bleifreien Farben mit irgend einer Bleifarbe wird durch das Schwarzwerden derselben beim Uebergiessen mit Schwefelammonium erkannt.

Verhalten der rothen Farben.

A. Gegen Reagentien.

Name der Farbe	Salzsäure	Natronlauge	Schwefelammonium	beim Glühen
Chromroth	grüne Lösung, weisser Niederschlag	gelbe Lösung, weisser Rückstand	wird schwarzgrün	schmilzt
Mennige	entwickelt Chlor und wird weiss	fast ungeändert	wird schwarz	wird gelb und schmilzt endlich
Eisenoxydfarben	löst sich langsam mit gelber Farbe	ungeändert	wird langsam schwarz	dunkel schwarzbraun
Antimonzinnober	löst sich unter Schwefelwasserstoff-Entwickelung	farblose Lösung	dunkler werdend, zum Theil löslich	schmilzt
Quecksilberzinnober	unverändert	wird gelblich	unverändert	flüchtig, entwickelt schwefelige Säure
Jodquecksilber	farblose Lösung	gelbliche Lösung	wird schwarz	schmilzt und verflüchtigt
Realgar	unverändert	farblose Lösung	gelbe Lösung	flüchtig

B. Beim Erhitzen auf der Kohle.

Chromroth } in der Reductionsflamme Bleikörner; mit Soda geschmolzen, gibt
Mennige } Chromroth eine gelbe Lösung.

Eisenoxydfarben werden dunkel, geben keinen Beschlag.

Antimonzinnober verbrennt unter Entwickelung von schwefeliger Säure und weissem geruchlosen Rauch, wenn er in der Oxydationsflamme behandelt wird; gibt mit Soda geschmolzen, vor dem Löthrohre ein weisses sprödes Korn von metallischem Antimon.

Zinnober, flüchtig in der Oxydationsflamme, Geruch nach schwefeliger Säure.

Jodquecksilber schmilzt leicht und verflüchtigt.

Realgar verflüchtigt, mit Soda erhitzt und in der Reductionsflamme behandelt, unter Entwickelung eines weissen, nach Knoblauch riechenden Dampfes.

Verhalten der blauen Farben.

A. Gegen Reagentien.

Name der Farbe	Salzsäure	Natronlauge	Schwefel-ammonium	beim Glühen
Berliner-, Pariser-, Turnbullblau, Mineralblau	grüne, später gelbe Lösung	wird entfärbt, brauner Bodensatz	Flüssigkeit gelbgrün	wird schwärzlich
Bergblau	gelblich-grüne Lösung	wird schwarz	wird schwarz	wird schwarz
Ultramarinblau	wird schnell unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zersetzt	unverändert	unverändert	unverändert
Smalte	fast ungeändert, nur bei langem Kochen grünliche Flüssigkeit	unverändert	schwärzlich	schmilzt in starker Hitze
Kobaltblau	ungeändert	unverändert	unverändert	unschmelzbar unverändert

B. Beim Erhitzen auf der Kohle.

Berliner-, Pariser-, Turnbull-, Mineralblau werden schwarz, der geglühte Rückstand färbt die Boraxperle in der Oxydationsflamme flaschenbraun, in der Reductionsflamme aber flaschengrün.

Ultramarin in starker Hitze unverändert.

Smalte bei langem Glühen in der Reductionsflamme dunkler, mit Borax geschmolzen, blaues Glas.

Kobaltblau unschmelzbar, färbt die Boraxperle schön blau; in der Reductionsflamme nach langem Glühen verliert die Perle an Schönheit der Farbe.

Bergblau wird vor dem Löthrohre schwarz, der Rückstand mit Salzsäure befeuchtet und abermals geglüht, färbt die Flamme prachtvoll dunkelgrün; mit Borax in der Oxydationsflamme geschmolzen, entsteht eine smaragdgrüne Perle.

Verhalten der grünen Farben.

A. Gegen Reagentien.

Name der Farbe	Salzsäure	Natronlauge	Schwefel-ammonium	beim Glühen
Grünspan aller Sorten	grüne Lösung, Entwickelung von Essiggeruch	unverändert	wird schwarz	wird schwarz unter Entwickelung von eigenthümlichem Geruche
Bremer Grün u. Braunschweiger Grün	grüne Lösung, weisser Rückstand	unverändert	wird schwarz	wird schwarz

Name der Farbe	Salzsäure	Natronlauge	Schwefelammonium	beim Glühen
Schweinfurter Grün	grünliche Lösung	wird allmälig bräunlichgelb	wird braunschwarz	wird schwarz und stösst nach Knoblauch riechende Dämpfe aus
Scheel'sches Grün	grünliche Lösung	wird allmälig bräunlichgelb	wird braunschwarz	
Bor-Kupfergrün	grünliche Lösung	Lösung, zchwarzer Rückstand	wird braunschwarz	schmilzt
Rinmann's Grün	rosenrothe Lösung	unverändert	wird schwarz	unverändert
Chromoxyd	fast ungeändert	—	wird dunkel schmutziggrün	unverändert
Chromgrün in Lack	wird dunkel	unverändert	wird dunkel schmutziggrün	unverändert
Mangangrün	grüne Lösung	grüne Lösung	wird missfarbig	unverändert
Grünes Ultramarin	wird entfärbt und entwickelt Schwefelwasserstoff	unverändert	unverändert	unverändert

B. Beim Erhitzen auf der Kohle.

Der Grünspan, das Bremer- und Braunschweiger Grün geben beim Erhitzen auf der Kohle schwarze Rückstände, welche mit Borax in der Oxydationsflamme geschmolzen, blaugrüne Perlen liefern.

Schweinfurter und Scheel'sches Grün verhalten sich ebenso, geben aber beim Erhitzen einen weissen nach Knoblauch riechenden Rauch.

Rinmann'sches Grün gibt mit Borax eine blaue Perle.

Mangangrün wird in der Reductionsflamme missfärbig.

Verhalten der braunen Farben.

A. Gegen Reagentien.

Name der Farbe	Salzsäure	Natronlauge	Schwefelammonium	beim Glühen
Bleibraun	wird weiss, entwickelt Chlor	löslich	schwarz	wird gelb und schmilzt
Manganbraun	gelbe Lösung	unverändert	fleischroth bis missfärbig	unverändert
Braunsteinbraun	gelbe Lösung, entwickelt Chlor	unverändert	fleischroth bis missfärbig	unverändert
Berlinerbraun	gelbe Lösung	unverändert	schwarz	rothbraun
Eisenbraun	gelbe Lösung	unverändert	schwarz	unverändert
Chrombraun	grüngelbe Lösung	gelbe Lösung, schwarzer Rückstand	schwarz	schwarz
Kobaltbraun	rothgelbe Lösung	unverändert od. schwärzlich	schwarz	unverändert
Hatschettbraun	unverändert	grünblau	schwarz	schwarz
Huminkörper (Bister)	unverändert, gelbliche Flüssigkeit	gelbliche Flüssigkeit	unverändert	verbrennlich

B. Beim Erhitzen auf der Kohle.

Bleibraun gibt in der Reductionsflamme ein Bleikorn.

Manganbraun und Braunsteinbraun geben mit Salpeter auf einem Platinblech geschmolzen bei starker Hitze eine blaugrüne Schmelze.

Berlinerbraun und Eisenbraun geben mit Borax geschmolzen, in der Reductionsflamme ein flaschengrünes Glas, welches in der Oxydationsflamme gelbbraun wird.

Chrombraun, nach dem Glühen mit Salzsäure befeuchtet und abermals geglüht, färbt die Flamme grün und gibt mit Borax geschmolzen ein grünes Glas.

Kobaltbraun gibt mit Borax geschmolzen, ein blaues Glas.

Huminkörper verbrennen beim Glühen auf der Kohle.

Verhalten der schwarzen Farben.

Fast alle schwarzen Farben bestehen aus Kohle, welche gegen Reagentien unempfindlich ist; man behandelt die schwarzen Farben am zweckmässigsten sogleich auf der Kohle; verbrennen sie in der Oxydationsflamme vollständig, so bestehen sie aus Lampenruss oder einer Kohle, welche aus irgend einem Materiale durch unvollkommene Verbrennung desselben erhalten wurde; bleibt ein weisser unschmelzbarer Rückstand, so deutet dies darauf, dass man Knochenkohle vor sich hat, und bleibt ein schwarzer Rückstand, so kann die untersuchte Farbe entweder Neutraltinte oder Chromkupferschwarz oder Chromschwarz gewesen sein. War sie neutralisirt oder Chromschwarz, so entsteht bei der Behandlung in der Reductionsflamme mit Borax eine flaschengrüne Perle, bestand sie aus Chromkupferschwarz, so ergibt sich eine dunkelgrüne Perle und färbt die geglühte und mit Salzsäure befeuchtete Farbe die Flamme grün.

2. Pflanzliche Farbstoffe.

In den Pflanzen kommen die Farbstoffe theils im Zellsafte gelöst, theils in Form fester Klümpchen, der sogenannten Chromoplasten, selten in der Membran oder in Excreten vor. Die gelösten Farbstoffe sind meist roth, blau oder violett; sie kommen zumeist in der Epidermis der Blüthen, in vielen Früchten, selbst in der Wurzel vor. Krautige Organe enthalten häufig zeitweise einen gelösten rothen Farbstoff (Erytrophyll). Nur selten findet sich im Zellsafte von Blüthen ein gelber Farbstoff (Antoxanthin) gelöst. Zumeist rühren Gelb und Orange von Chromoplasten her, wie sie z. B. in den Narben des Safrans, der Curcumawurzel, manchen Früchten etc. enthalten sind. — Andere hieher gehörige Farbstoffe sind nicht als solche in den Pflanzen vorhanden, sondern entstehen durch chemische Veränderungen sogenannter Chromogene (Farbstoffbildner) erst ausserhalb des pflanzlichen Organismus.

Vielfach besitzen die natürlichen Pflanzenfarbstoffe die Fähigkeit, sich mit Metalloxyden zu fest an der Faser haftenden, gut färbenden Verbindungen, den sogenannten Farblacken zu verbinden. Dieselben werden im allgemeinen dargestellt, indem man die Lösung des Farbstoffes mit einer Metallsalzlösung mischt und dieses Gemisch mit Kali- oder Natronlauge alkalisch macht; es entsteht dabei ein Niederschlag von Farblacken. Häufig lässt man die Bildung dieses Farblackes direct auf der Faser erfolgen, indem man das Gewebe nacheinander mit den obigen drei Lösungen tränkt. Die Frage, ob dabei nur eine mechanische Festhaltung des Farbstoffes durch Flächenanziehung mittels des fein vertheilten Metalloxydes, oder eine chemische Bindung an die Faser statthabe, ist gegenwärtig noch nicht entschieden und dürfte in dieser allgemeinen Form wohl auch nie zu beantworten sein; für einzelne Fälle ist das Auftreten einer chemischen Einwirkung zwischen Faser und Farbstoff mehr als wahrscheinlich gemacht worden, während andere Fälle wieder viel besser durch mechanische Flächen-Attraction zu erklären sind.

Von den zu technischen Zwecken benutzten Pflanzenfarbstoffen und Farblacken seien im Nachfolgenden die wichtigsten erwähnt.

A. Gelbe Farben. Xanthorhamnin ist der in den von verschiedenen Kreuzdornarten stammenden Gelbbeeren enthaltene Farbstoff. Es ist das wirksame Princip im sogenannten Schüttgelb, das aus der Abkochung der Beeren, der meist noch Quercitron-Rinde oder Curcuma-Wurzel zugesetzt wird, mittelst Alaun und Kreide gewonnen wird. — Waulack wird aus Reseda

luteola gewonnen; durch Auskochen mit Wasser erhält man eine stark gelbgrün gefärbte Flüssigkeit, die beim Erkalten gelbgrüne Flocken ausscheidet. Gewöhnlich stellt man den Aluminiumlack dar. — Ueber den Nachweis dieser, sowie der noch hieher gehörigen Gummigutti-, Gelbholz-, Quercitron- und Curcuma-Farbstoffe vergleiche die am Schlusse dieses Abschnittes beigegebene Tabelle.

B. Rothe Farben. Der älteste unter den natürlichen rothen Farbstoffen ist der aus der Purpurschnecke gewonnene Purpur; an Schönheit der Farbe wird er weit übertroffen von dem aus der Schildlaus dargestellten Carmin, der zumeist in Form des Aluminiumlackes, seltener des Blei-, Zink- oder Kupferlackes zur Anwendung kommt. — Als Lack-dye (Farblack) kommt im Handel ein Product vor, welches durch den Stich von Coccus lacca aus verschiedenen Bäumen, namentlich Ficus-Arten in bedeutender Menge ausfliesst und an den Bäumen selbst zu Klumpen von schön rother Farbe erstarrt. Diese Klumpen bilden ein Gemisch aus 10% eines intensiv rothen Farbstoffes, 80% Harz und 10% Fremdbestandtheilen; durch Auskochen mit Wasser geht der Farbstoff in Lösung; das zurückbleibende Harz ist als Schellack bekannt. — Für die Färberei von Wichtigkeit ist das aus der Alkanna-Wurzel gewonnene Alkannin, eine säureartige Substanz, die im rohem Zustande ein dunkelbraunrothes, fettiges Extract, in reiner Form eine rothbraune, zerreibliche Masse bildet, deren alkoholische Lösung durch Ammoniak blaugrün gefärbt wird. Reinstes Alkannaroth findet wegen seiner Eigenschaft, durch Alkalien blau, durch Säuren wieder roth gefärbt zu werden, ähnlich wie Lakmus Verwendung als Indicator in der Acidimetrie. — In der Krappwurzel (Rubia tinctorium) sind zwei Farbstoffe, das Alizarin und das Purpurin in Form von Glucosiden enthalten. Rochleder war es, der zuerst bewies, dass das Alizarin nicht als solches im Krapp präformirt ist, sondern durch Spaltung der Ruberythrinsäure unter dem Einfluss des stickstoffhältigen Erythrozyms neben Zucker entsteht. — Garancin ist ein aus der Krappwurzel durch Behandeln mit Schwefelsäure entstehendes Product, das in Form eines braunen Pulvers vorkommt, welches sich mit Ammoniak carmoisinroth, mit Natronlauge gelb färbt. — Das reine Alizarin wird jetzt meist synthetisch (durch Schmelzen von Antrachinonsulfosäure mit Aetznatron) dargestellt. Es bildet orangerothe Nadeln, die in Alkohol mit rother, in Alkalien mit blauvioletter Farbe löslich sind. Das „technische Alizarin“ ist ein dicklicher Teig von gelbbrauner Farbe, ein Gemisch von Alizarin, Flavopurpurin und Anthrapurpurin in wechselnden Mengen. — Die Krapplacke werden zumeist durch Fällung von Garancin mit Alaun (selten Eisen-, Zink- oder Zinnsalzen) dargestellt. — Als Krappcarmin kommt ein ziemlich reines Gemisch von Purpurin und Alizarin im Handel vor. — Das Rothholz (von brasilianischen Cäsalpineen), sowie das Santelholz werden theils direct in Form der wässerigen Decocte, theils als Farblack angewendet.

Hieher gehören auch noch die Flechtenfarbstoffe Orseille, Lakmus und Persio (Cudbear). Ersterer wird aus Lecanora- und Rocella-Arten gewonnen, indem man dieselben mit faulendem Harn oder mit Gaswässern längere Zeit in inniger Berührung lässt, wobei sie sich durch und durch rothviolett färben. Der wesentliche Bestandtheil ist Orceïn. — Persio oder Cudbear ist der aus der Flechte Ochrolechia tartarea gewonnene, dem Orseille sehr ähnliche Farbstoff, der in fein gemahlenem Zustande auf den Markt kommt. — Auch Lakmus wird aus verschiedenen gymnocarpen Flechten, namentlich Rocella- und Lecanora-Arten durch Behandeln der gepulverten Flechte mit Ammoniak oder Pottasche und darauf folgende ammoniakalische Gährung der Masse gewonnen. Lakmus dient bekanntlich als Indicator; den eigentlichen, gegen Säuren, wie gegen Basen empfindlichen Theil des Lakmus bildet nach Kane das sogenannte Azolitmin, das man gewinnen kann, indem man fein gemah-

lenen Lakmus mit Wasser extrahirt und die Lösung mit feinem Sande eindampft. Während des Eindampfens setzt man so viel Salzsäure zu, dass die Flüssigkeit nach dem Entweichen der Kohlensäure stark roth gefärbt erscheint. Das so entstehende braunrothe Pulver wird zerrieben, ausgewaschen und der Rückstand auf dem Wasserbade getrocknet. Um daraus eine Lösung für den Gebrauch herzustellen, wird dasselbe auf einem Filter mit heissem Wasser und einigen Tropfen Ammoniak übergossen, wodurch sich der Farbstoff löst. Hienach wird mit Wasser nachgewaschen und das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert, sodann wieder neutralisirt.

C. Blaue Farbstoffe. Indigo ist ein aus dem Safte verschiedener Indigofera-Arten, ferners aus Isatis tinctoria und Polygonum tinctorium erhältlicher, aber nicht als solcher in den betreffenden Pflanzen bereits vorgebildeter Farbstoff. Die Darstellung desselben erfolgt durch Gährung der vor dem vollständigen Aufblühen abgeschnittenen Stengel und Blätter unter Wasser (Indigoküpe) und lebhafte Agitation der vollständig vergohrenen Flüssigkeit, wobei sich Indigo in Flocken absetzt. Die Vergährung in der Küpe findet nach Alivarez unter dem Einflusse eines pathogenen, dem Bacillus pneumoniae ähnlichen Bacillus statt. Beim Färben von Geweben bringt man häufig das Gewebe in die Indigoküpe und lässt die Oxydation von Indigweiss zu Indigblau auf dem Gewebe selbst vor sich gehen. — Die wichtigsten Bestandtheile des Indigo sind Indigleim, Indigbraun, Indigroth und Indigblau. Nur das letztere ist für die Werthschätzung der Indigo massgebend. Man stellt in neuerer Zeit mit Hilfe mehrerer synthetischer Methoden auf künstlichem Wege Indigoblau her, das so gut wie chemisch rein ist und berufen erscheint, den natürlichen Indigo allmälig zu verdrängen. Dasselbe stellt entweder ein amorphes, tiefblaues Pulver oder kupferglänzende Krystalle dar, die bei vorsichtigem Erhitzen unter theilweiser Zersetzung und Entwicklung purpurrother Dämpfe sublimiren. — Durch alkalische Reductionsmittel geht es in Indigweiss über, das an der Luft sich allmälig wieder zu Indigblau oxydirt. — Blauholz (Blutholz, Campecheholz) ist ein von Hämatoxylum Campechianum (Cäsalpineen) abstammendes, in Mittelamerika und Westindien heimisches Holz, aus dessen Spähnen durch Extraction mit Wasser das vielfach in des Färberei benutzte Blauholzextract gewonnen wird. Der wirksame Bestandtheil des Campecheholzes ist das Hämatoxylin, eine zuerst von Chevreul aus dem Holze isolirte Substanz, die in farblosen Krystallen von eigenthümlichem, süssholzartigem Geschmack auftritt; in kohlensauren Alkalien zu einer röthlichen Flüssigkeit löslich, die unter Sauerstoffaufnahme bald blau und schliesslich braun wird. In wässerigem Ammoniak löst es sich purpurroth; diese Lösung scheidet beim Stehen dunkelrothes Hämateïn-Ammoniak ab, das beim Behandeln mit Essigsäure dunkelviolette Krystalle von Hämateïn gibt, die in Wasser und Weingeist leicht löslich sind. Es gibt namentlich mit Eisensalzen, Vanadinsäure und Chromsäure dunkle Lacke.

D). Grüne Farben. Ausser den eigentlichen grünen Pflanzenfarbstoffen findet man im Handel als „vegetabilische grüne Farben" häufig Gemische von gelben Farbstoffen mit Kupfersulfat oder andern blauen Kupferfarben. Diese Gemische sind zufolge ihres oft recht bedeutenden Kupfergehaltes durchaus nicht ungefährlich und ist daher bei der Untersuchung von grünen Farben stets auf einen etwaigen Zusatz kupferhältiger Substanzen ganz besondere Rücksicht zu nehmen. — Zu den eigentlichen grünen Pflanzenfarben gehören Chlorophyll, Saftgrün und Chinesischgrün.

Chlorophyll, Blattgrün, ist der in allen grünen Pflanzenbestandtheilen in Form der Chlorophyllkörner an Protoplasma gebunden auftretende grüne Farbstoff. Obwohl derselbe bereits 1817 von Pelletier und Caventou isolirt wurde, ist die chemische Constitution desselben auch heute noch nicht erforscht; ja man weiss nicht einmal, ob das Chlorophyll ein einheitlicher

Körper ist, oder nicht vielmehr ein Gemenge aus mindestens zwei verschiedenen Farbstoffen darstellt. Auch ob das im Chlorophyll nachgewiesene Eisen ein constitutioneller oder accessorischer Bestandtheil sei, ist nicht bekannt. Zur Darstellung des Rohchlorophyll extrahirt man grüne Pflanzentheile mit Alkohol; wird die so erhaltene Flüssigkeit mit Benzol geschüttelt, so geht Chlorophyll in Lösung, während Xanthophyll zurückbleibt. Durch Kochen mit Salzsäure geht Chlorophyll in Phyllocyanin über, das intensiv blau gefärbte Lösungen gibt. Zur Charakterisirung des Chlorophylls dient ebensowohl seine leichte Löslichkeit in Alkohol, wie das äusserst charakteristische Absorptionsspectrum, das 7 dunkle Streifen zeigt, von denen der zwischen den Fraunhofer'schen Linien *B* und *C* liegende auch noch in Verdünnungen wahrnehmbar ist, die dem unbewaffneten Auge nicht mehr grün gefärbt erscheinen. Wegen seines starken Tinctions-Vermögens wird das Chlorophyll vielfach zum Grünfärben von Genussmitteln angewendet. — Saftgrün wird aus den frischen, noch nicht ganz reifen Gelbbeeren dargestellt,

Verhalten der gelben

Name des Farbstoffes	Verdünnte Säuren	Natronlauge	Kalkwasser	Concentr. Salpetersäure	Alaun
Kreuzbeerenabsud	schwache Trübung	gelbroth	grünlich schwacher Niederschlag	rothbraun	blassgelb
Schüttgelb	gelbe Lösung	braun	bräunlich	rothbraun	—
Wauabsud	schwache Trübung	goldgelb	grünlich gelb	goldgelb	schwacher gelber Niederschlag
Waulack	gelbe Lösung	unverändert	id.	goldgelbe Lösung	—
Gummigutt	unverändert	dunkelroth-gelb	dunkler gelb	dunkelgelb	—
Gummiguttlack	gelbe Lösung	id.	id.	id.	gelber Niederschlag
Gelbholz	Aufhellung	schmutzig braunroth	dunkler	schwacher Niederschlag	hellgelber Niederschlag
Quercitron	heller	dunkler	dunkler	heller	heller schwacher Niederschlag
Fisetholz	grünlich schwacher Niederschlag	purpurroth	röthlich	grünlich	grünlich schwacher Niederschlag
Curcuma (Weingeistauszug)	carminroth	braun	braun	carminroth	gelb

Verhalten der blauen

Indigotin	unverändert	gelbbraune Lösung durch Pariserblau	—	gelb	—
Indigocarmin	wie Indigotin				
Blaulack	wie Indigotin				
Lakmus	roth	unverändert	—	—	—
Blauholz	roth	violett	blau	gelb	schmutzig-violett

indem man sie zerquetscht, gähren lässt, den Saft hierauf auspresst und unter Zusatz von Alaun und Pottasche zum Extract eindampft, welches man dann in Schweinsblasen eingefüllt, im Rauchfang trocknet (Blasengrün). Es ist eine bläulichgrüne, harte, auf dem Bruche glänzende Masse, die in Wasser und Alkohol löslich ist. Saftgrün dient zum Färben von Leder und Papier, zum Malen, auch zum Färben von Esswaren. — Chinesischgrün, auch Chinagrün oder Lokao genannt, wird aus verschiedenen Rhamnus-Arten bereitet. Im Handel kommt es in dünnen gebogenen Scheiben oder in runden Stücken vor, an der Oberfläche blaugrün, am Bruche metallischen Kupferglanz zeigend. Es ist leicht pulverisirbar und in Wasser löslich. Nach KAYSER ist der färbende Bestandtheil die Lokaosäure ($C_{42}H_{48}O_{27}$), ein tiefblaues, beim Verreiben metallglänzendes Pulver, das sich in Alkalien löst.

Zum Nachweis der Pflanzenfarbstoffe dienen die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Reactionen.

Farbstoffe gegen

Zinnsalz	Eisenchlorid	Kupferacetat	Leimlösung	Anmerkung
grüngelber schwacher Niederschlag	olivengrün	schmutzig gelb	schwache Fällung	—
—	—	—	—	verkohlt beim Erhitzen a. Platinblech.
starker gelber Niederschlag	grünlich	rothgelber Niederschlag	schwache Trübung	mit doppelt chromsauren Kali nach einiger Zeit gelbe Flitterchen.
—	—	—	—	—
—	—	—	—	schmilzt und entzündet sich leicht.
gelber Niederschlag	—	—	—	—
gelber Niederschlag	schwarzgrüner Niederschlag	braungelber Niederschlag	starker Niederschlag	Bleiacetat gibt einen orangerothen Niederschlag.
gelbrother Niederschlag	grün und grüner Niederschlag	gelbgrüner Niederschlag	röthlicher Niederschlag	—
orangerother Niederschlag	braungrüner Niederschlag	brauner flockiger Niederschlag	gelbrother Niederschlag	durch Ammoniak rothe Färbung.
gelb	braun	—	ziemlich starker Niederschlag	besonders empfindlich gegen Alkalien.

Farbstoffe gegen

—	—	—	—	verbreitet beim Erhitzen einen eigenthümlichen Geruch und gibt purpurrothe Dämpfe.
—	—	—	—	beim Erhitzen unangenehmen Geruch, weisse Asche.
schmutzig-violett	dunkelfärbig	—	starke Trübung	mit doppelt chromsaurem Kali schwarz.

Verhalten der rothen

Name des Farbstoffes	Verdünnte Säuren	Natronlauge	Kalkwasser	Concentr. Salpetersäure	Alaun
Cochenille-Absud	heller	violett	dunkler	gelb	rothe Flocken
Carmin	rothe Lösung	violette Lösung	dunkler	id.	—
Stocklack	gelbroth	violette Lösung	—	id.	rother Niederschlag
Lack-dye	gelbroth	violette Lösung	—	id.	rother Niederschlag
Safflorroth	unverändert	rothe Lösung	—	—	—
Krapplack	rothe Lösung	rother Niederschlag	—	id.	rother Niederschlag
Rothholz	blassroth	violett	carminrother Niederschlag	id.	rother Niederschlag
Rothe Lacke . .	rothe Lösung	violette Lösung	—	id.	—

Anmerkung. Die übrigen rothen Farbstoffe geben so unsichere Reactionen, dass es fast selben aus diesem Grunde hier nicht angeführt worden.

Verhalten der grünen

Saftgrün	rothbraun	braungrün	dunkler	rothgelb	—
Blattgrün	grüne Lösung	grüne Lösung	—	id.	—

Verhalten der braunen

Sepia	unverändert	braune Lösung	—	—	—
Catechulösung .	heller	rothbraun	rothbraun	gelbbraun	rothgelbe Färbung

3. Künstliche Farbstoffe.

Die künstlich dargestellten, sogenannten Theerfarbstoffe zerfallen in mehrere Gruppen, von denen die wichtigsten die Rosanilin- und Naphtalin-Derivate sind. Ferner gehören hieher Diazofarbstoffe, Phtaleïne und Floresceïne, Safranine und Induline etc.

1. Rosanilin-Derivate. Als Rosanilin-Derivate im weiteren Sinne bezeichne ich die von den amidirten Triphenylmethanen abstammenden Substanzen. Die eigentliche Rosanilinbase ist ein methylirtes Triamido-Triphenyloxymethan der Formel $(H_2NC_6H_4)_2{>}C{<}{C_6H_3(CH_3)NH_2 \atop OH}$, während das nächst niedrigere Homologe $(H_2NC_6H_4)_3COH$ als Pararosanilin bezeichnet wird. Beide Substanzen sind an sich farblos, verbinden sich aber mit Säuren unter Austritt von Wasser zu gefärbten Salzen, die als Farbstoffe Verwendung finden. Die Salze des Rosanilins werden in der Technik aus Anilinöl (einem Gemenge von Anilin mit o- und p-Toluidin) durch Oxydation mit Metallsalzen (Zinnchlorid, Quecksilbernitrat) oder mit Arsensäure dargestellt. In letzterem Falle

Farbstoffe gegen

Zinsalz	Eisenchlorid	Kupferacetat	Leimlösung	Anmerkung
rothviolette Flocken	—	—	—	in Ammoniak ganz löslich.
—	—	—	—	—
rother Niederschlag	—	—	—	—
—	—	—	—	beim Kochen mit Alkalien schnell zersetzt.
rother Niederschlag	—	—	—	—
hochrother Niederschlag	violetter Niederschlag	violettrother Niederschlag	—	—
—	—	—	—	geben beim Glühen viel Asche.

unmöglich ist, dieselben durch die gewöhnlichen Mittel zu unterscheiden und sind die-

Farbstoffe gegen

—	—	—	—	gibt beim Glühen weisse Asche.
—	—	—	—	id.

Farbstoffe gegen

—	—	—	—	Verbrennt unter Entwicklung eines eigenthümlichen Geruches.
bräunlicher Niederschlag	braungrüner Niederschlag	brauner Niederschlag	starker Niederschlag	—

erhält man eine hauptsächlich aus arseniksaurem Rosanilin bestehende metallglänzende Masse, die mit heissem Wasser ausgelaugt wird. Die filtrirte Lösung scheidet beim Erkalten einen violetten Farbstoff ab; nach Zusatz von Kochsalz krystallisirt dann das salzsaure Rosanilin aus. Die so gewonnenen Krystalle sind stets arsenhältig und können nur schwierig von dieser Verunreinigung befreit werden. Dieses salzsaure, ebenso auch das essigsaure Rosanilin ist die als Fuchsin bekannte rothe Farbe. Das salpetersaure Salz (aus Anilinöl und Quecksilbernitrat) heisst Azalaïn; durch Behandlung mit Kochsalz lässt sich daraus ein arsenfreies Fuchsin, das sogenannte Rubin gewinnen.

In den Rosanilinen kann Wasserstoff der Amidgruppe durch Alkyle ersetzt werden, indem man die Rosanilinsalze mit Alkyljodiden oder -chloriden und den Alkoholen erhitzt. Es entsteht so das trimethylirte Rosanilin, das violettrothe, und das triäthylirte Rosanilin, das rein violette Salze liefert (Hofmann's Violett, Dahlia). Dieselben sind in Wasser schwer, in Alkohol aber leicht löslich. Durch weitere Methylirung entstehen höher methylirte Rosaniline,

unter denen das Hexamethylrosanilin $C_{20}H_{14}(OH)N_3(CH_3)_6$ die Fähigkeit hat, sich mit Methylchlorid oder Methyljodid zu einem grünen Farbstoff, dem sogenannten Methylgrün zu vereinigen. Das letztere wird in der Technik aus dem sogenannten Methylviolett (Pariserviolett) dargestellt, welches, durch Oxydation von Dimethylanilin entstehend, ein Pararosanilinderivat ist. Es bildet das käufliche Methylviolett ein Gemenge der salzsauren Salze des Penta- und Hexamethylpararosanilins. Behufs Umwandlung in Methylgrün (Lichtgrün) wird dasselbe mit Methylchlorid erhitzt; es entsteht ein Additionsproduct, dessen salzsaures Salz, mit Zinkchlorid zu einem Doppelsalz verbunden, die Handelsware bildet. Verwendet man statt Methylchlorid Benzylchlorid, so bildet sich ein violetter Farbstoff (Benzylviolett). In diese Gruppe gehört ferner das sogenannte Jodgrün (Nachtgrün), ein Additionsproduct von Methyljodid und Hexamethylrosanilin, das in Form des leicht löslichen krystallinischen Doppelsalzes mit Zinkchlorid früher Anwendung fand, gegenwärtig aber durch Methylgrün und Malachitgrün verdrängt ist.

Phenylirte Rosaniline entstehen beim Erhitzen von salzsaurem Rosanilin mit Anilin oder Toluidinen; das sogenannte Rohblau (Anilinblau) ist das salzsaure Salz des Triphenylrosanilins. Es bildet ein bläulichbraunes, kupferglänzendes Krystallpulver, das in Alkohol, aber nicht in Wasser löslich ist. Durch Sulfurirung geht es in das lösliche Anilinblau über, dessen Nuance mit der Zahl der eingeführten Sulfogruppen sich ändert. Gegenwärtig wird an seiner Stelle vielfach das Diphenylaminblau benutzt, das durch Oxydation von Diphenylanilin in ähnlicher Weise, wie das Methylviolett aus Dimethylanilin entsteht.

Den Rosanilinen und Pararosanilinen entsprechen die Gruppen der Rosolsäure und der Aurine, die sich aus jenen durch Substitution von Hydroxyl an Stelle der Amidogruppe ableiten. Das eigentliche Aurin $C_{19}H_{14}O_3$ bildet sich aus salzsaurem Pararosanilin, wenn man dasselbe zunächst diazotirt und die erhaltene Diazo-Verbindung mit Wasser kocht. In der Technik wird dasselbe nach dem Verfahren von KOLBE und SCHMIDT dargestellt, indem man 1 Theil Phenol mit $^2/_3$ Theilen wasserfreier Oxalsäure und $^1/_2$ Theil Schwefelsäure auf 130—150° erhitzt, bis die Gasentwicklung nachgelassen hat. Beim Extrahiren mit Wasser bleibt eine harzige, gelbgrüne Masse, aus der durch Lösen in Alkohol und Einleiten von Ammoniak das Aurin (gelbes Corallin) gewonnen wird. Das Aurin bildet mattrothe Nadeln oder Prismen, die in HCl, Essigsäure und Alkohol löslich sind und bei 220° unter Zersetzung schmelzen. Beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak auf 150° wird es in Pararosanilin umgewandelt; als Zwischenproduct entsteht das Päonin (rothes Corallin). Ebenso gibt es mit Anilin Triphenylrosanilin und als Zwischenproduct Azulin. Zu den Aurinen gehört auch das Pittakal, das zuerst durch Oxydation der hochsiedenden Fractionen des Buchenholztheeres erhalten wurde. Dasselbe besteht aus den dunkelblau gefärbten Salzen der im freien Zustande gelben Eupittonsäure (Eupitton), die als hexaoxymethylirtes Aurin aufzufassen ist.

Zur Gruppe der Rosaniline im weiteren Sinne gehören auch die niedriger amidirten Triphenylmethan-Derivate, unter denen namentlich das vom Diamidotriphenylmethan sich ableitende Malachitgrün von Wichtigkeit ist. Das Malachitgrün des Handels besteht entweder aus dem Zinkchlorid-Doppelsalz oder dem Oxalat einer Verbindung $C_{23}H_{24}O_2$, die als das Anhydrid des Tetramethyl-diamido-triphenylcarbinols $C_6H_5-C\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown (C_6H_4N(CH_3)_2)_2\end{matrix}$ aufzufassen ist. Wird nämlich dieses Carbinol in Säuren gelöst, so bilden sich zunächst farblose Lösungen, die sich bei längerem Stehen, rascher beim Erwärmen unter Anhydrisirung grün färben. Das auch als Victoriagrün bezeichnete Malachitgrün des Handels bildet wasserlösliche, cantharidengrüne Prismen oder Tafeln, deren Lösungen thierische und gebeizte pflanzliche Faser intensiv malachitgrün färben. Von einer Darstellungsweise aus Benzaldehyd hat diese Substanz auch den Namen Aldehydgrün erhalten. — Analog dem Malachitgrün ist das durch Condensation von Diphenylamin mit Benzotrichlorid entstehende Viridin zusammengesetzt, das leicht in Sulfonsäuren überführbar ist, deren Salze das sogenannte Akaligrün darstellen.

Ein Farbstoff, der sich ebenfalls vom Diamidotriphenylmethan ableitet, ist das sogenannte Benzalviolett, das aus den farblosen Salzen dieser Basis durch Oxydation erhalten wird.

2. **Naphtalin-Derivate.** Diese Farbstoffe finden sich hauptsächlich unter den Naphtylamin- und den Naphtol-Derivaten.

Von ersteren ist das Amidoazonaphtalin $C_{10}H_7N_2C_{10}H_6NH_2$, ein aus salzsaurer Naphtylaminlösung durch Kaliumnitrat und Aetzkali fällbarer brauner Niederschlag, die Muttersubstanz des sogenannten Magdalaroth (Naphtalin-

roth). Man erhält letzteres, welches seiner Constitution nach zu den Indulinen zu zählen ist, durch Erhitzen des Amidoazonaphtalins mit salzsaurem Naphtylamin als dunkelbraunes Pulver, das sich in Alkohol mit rother Farbe löst; beim Kochen mit Zinkstaub wird die alkoholische Lösung entfärbt, färbt sich aber beim Stehen an der Luft wieder roth.

Zu den Naphtolderivaten gehört das Naphtalingelb (Martiusgelb). Dasselbe stellt das Kali- oder Natronsalz des Dinitro-α-naphtols dar, welches aus α-Naphtolsulfosäure durch Erwärmen mit Salpetersäure gewonnen wird. Das Naphtalingelb ist giftig und seine Anwendung zum Färben von Ess-, namentlich Teigwaren, die sich in letzter Zeit wieder häufiger findet, ungesetzlich. Das technische Naphtolgelb ist das Kaliumsalz der Dinitronaphtolsulfosäure. Das Naphtolorange (auch als Tropäolin 000 oder Orange II bezeichnet) ist das Natriumsalz der β-Naphtolazobenzolsulfosäure $C_{10}H_6OH . N_2 . C_6H_4SO_3H$, die man durch Einwirkung einer alkalischen Lösung von β-Naphtol auf eine Lösung von Diazobenzolsulfosäure erhält. Durch Paarung von Diazonaphtalinsulfosäure und β-Naphtol entsteht β-Naphtol-azonaphtalin-sulfosäure, deren Natriumsalz das sogenannte Echtroth (Rocellin) darstellt, das als Ersatz für Orseille und Cochenille dient. Mit β-Naphtolorange gemengt, bildet es das Rouge français. Durch Paarung von β-Naphtol mit Azobenzol-Diazosulfo-säuren entstehen die sogenannten Biebricher Scharlache, grellrothe Farbstoffe aus der Gruppe der Tetrazo-Verbindungen. Durch Lösen von β-Naphtol in Schwefelsäure entsteht eine β-Naphtolsulfosäure, deren Natriumsalz das Croceïngelb darstellt; durch Paarung desselben mit Azobenzoldiazosulfosäure entsteht Croceïnscharlach. Das α-Naphtolblau, ein Farbstoff aus der Gruppe der sogenannten Indoaniline, entsteht durch Einwirkung von α-Naphtolchinonichlorid auf Dimethylanilin in alkoholischer Lösung. Es ist ein gegen Alkalien ziemlich beständiger, mit Säuren salzbildender, intensiv blauer Farbstoff, der als Ersatz für Indigo in der Druckerei benutzt wird.

Das sogenannte Brillantschwarz entsteht aus Naphtylamindisulfosäure, α-Naphtylamin und β-Naphtoldisulfosäure; seine Constitution ist ähnlich jener der Biebricher Scharlache.

Von einem Naphtochinon $C_{10}H_6O_2$, leitet sich das Alizarinschwarz $C_{10}H_4O_2(OH)_2$, Dioxynaphtochinon ab. Dasselbe wird auch als Naphtazarin bezeichnet. Man erhält es durch Einwirkung von Zink und Schwefelsäure auf α-Dinitronaphtalin.

Ein zur Gruppe der Induline (siehe diese) gehöriges Naphtalinderivat ist das Phenylrosindulin $C_{28}H_{19}N_3$, das man durch Erhitzen von Benzolazo-α-Naphtylamin mit Anilin und Salzsäure erhält. Durch Einwirkung von Schwefelsäure entsteht daraus eine Disulfosäure, die unter dem Namen Azocarmin als wertvoller, orseillerother Farbstoff Anwendung findet.

3. Azo- und Diazofarbstoffe. Als Diazokörper bezeichnet man Verbindungen, in denen die Gruppe N_2 einerseits an einen aromatischen, andererseits an einen Säurerest oder Hydroxyl gebunden ist. Durch Einwirkung dieser Diazo-Verbindungen auf primäre oder secundäre Amine entstehen Diazoamidoverbindungen, die leicht in Amidoazoverbindungen übergehen. Azo-Verbindungen enthalten die Gruppe N_2 (—N═N—) an zwei aromatische Reste gebunden. In den Hydrazo-Verbindungen ist die Gruppe $N_2H_2 \left(\begin{matrix}—NH \\ | \\ —NH\end{matrix}\right)$, in den Azoxyverbindungen die Gruppe $N_2O \left(\begin{matrix}—N \\ | \\ —N\end{matrix} \rangle O\right)$ in gleicher Weise gebunden. Sind Wasserstoffe des Azobenzols durch Amido- oder Hydroxylgruppen ersetzt, so entstehen die Amidoazo-, resp. Oxyazo-Verbindungen. Vielfach werden statt der soeben genannten Verbindungen ihre Sulfosäuren, resp. Salze derselben, als Farbstoffe benutzt. Die von dem Amidoazobenzol derivirenden Farbstoffe heissen Chrysoidine, die vom Oxyazobenzol abgeleiteten Tropäoline. Zu

den wichtigeren Farbstoffen aus dieser Gruppe gehören: Anilingelb $C_6H_5N_2 . C_6H_4NH_2$ (Amidoazobenzol), das aus Azobenzol durch Nitrirung und Reduction des entstandenen Mononitroazobenzols erhalten wird. Es bildet schön gelbe Blättchen oder Nadeln, die in schwach saurer Lösung zur Gelbfärbung von Wolle und Seide benutzt werden. Sowohl die Mono-, als die Disulfosäure dieser Verbindungen liefern gelbe Natriumsalze, aus denen das Echtgelb des Handels besteht. Die Monosulfonsäure des Dimethylamidoazobenzols ist als Methylorange (Helianthin) bekannt; dasselbe findet mehr als Indicator bei der Alkalimetrie, denn als Färbemittel Anwendung. Das eigentliche Chrysoidin ist das salzsaure Salz des Diamidoazobenzols, das grosse, treppenförmig gebaute Octaëder bildet. Man erhält es durch Condensation von Diazobenzolchlorid mit m-Phenylendiamin nach der Gleichung:

$$C_6H_5N_2 . Cl + C_6H_4(NH_2)_2 = HCl + C_6H_5 . H_3N_2 . C_6H_3(NH_2)_2.$$

Es ist ein orangerother Farbstoff. Der meist gebrauchte unter den Amidoazofarbstoffen ist das Bismarckbraun, das auch unter den Namen Phenylenbraun und Vesuvin bekannt ist. Man erhält es durch Einwirkung von salpetriger Säure auf m-Phenylendiamin, wodurch zunächst eine Diazoverbindung desselben entsteht, welche dann auf einen noch unverändert gebliebenen Theil des Ausgangsproductes unter Bildung von Triamidoazobenzol reagirt. Das Chlorhydrat dieser Verbindung ist der gebräuchliche Farbstoff. Die als Chrysoin oder Tropäolin 0 bezeichnete Verbindung ist das Natriumsalz der Dioxyazobenzolsulfosäure $SO_3H . C_6H_4 . N_2 . C_6H_3(OH)_2$. Sie entsteht durch Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure auf Resorcin. Aehnliche Farbstoffe entstehen aus Diazobenzolderivaten durch Einwirkung von Naphtolen, namentlich Echtroth und Biebricher Scharlache (siehe diese unter Naphtalinfarbstoffe).

4. **Anthracenfarbstoffe.** Das Anthracen $C_{14}H_{10}$ bildet durch Ersatz von 2 H durch 2 O das sogenannte Anthrachinon $C_{14}H_8O_2$, aus dem durch Substitution von Wasserstoffatomen durch Hydroxylgruppen Dioxy- und Trioxyanthrachinone entstehen. Zu den ersteren gehören Alizarin, Anthrarufin etc., zu den letzteren Purpurin, Anthrapurpurin, Flavopurpurin etc. Alizarin und Purpurin sind die auch aus Krapp abscheidbaren Farbstoffe. Künstlich wird Alizarin durch Schmelzen der Anthracenmonosulfosäure mit Aetzkali erhalten. Ueber Eigenschaften und Verwendung siehe „natürliche Pflanzenfarbstoffe“. Durch Stickstofftetroxyd wird Alizarin in einen rothgelben Farbstoff (Alizarinorange = β-Nitroalizarin) umgewandelt, der mit Glycerin und Schwefelsäure in Alizarinblau $C_{17}H_9NO_4$ übergeht. Dasselbe, ein wertvoller blauer Farbstoff, ist seiner Constitution nach ein Derivat des Anthrachinolins, eines Analogons von Chinolin und Naphtochinolin. Den Anthracenfarbstoffen ist in seinen Eigenschaften verwandt das gelbe Galloflavin $C_{13}H_6O_9$, das durch Einwirkung von Luft auf eine alkalische Gallussäurelösung gewonnen wird. Alizarinschwarz (vergleiche Naphtalin-Derivate).

5. **Phtaleïne und Fluoresceïne** entstehen aus Phtalsäureanhydrid und ein- resp. mehrwerthigen Phenolen als farblose, krystallinische Körper, die in Alkalien mit intensiver Färbung u. z. Theil auch Fluorescenz löslich sind. Durch Reduction derselben mit Zinkstaub in alkalischer Lösung entstehen die nicht färbenden Phtaline. Durch Condensation von Carbolsäure mit Phtalsäureanhydrid bildet sich das Phenolphtaleïn, das als Indicator in der Acidimetrie Verwendung findet. Durch Condensation von Resorcin mit Pthalsäureanhydrid bildet sich das Fluoresceïn, ein rothes Pulver, das sich in Alkohol mit rother Farbe und grüner Fluorescenz löst. Die conc. Lösung in Alkalien ist dunkelroth, wird beim Verdünnen allmählig gelb und zeigt dann prachtvolle gelbgrüne Fluorescenz. Lässt man auf Fluoresceïn, das man in conc. Essigsäure suspendirt hat, Brom einwirken, so entstehen Substitutionsproducte, von denen das Tetrabromfluoresceïn unter dem Namen Eosin als

Farbstoff in Verwendung steht. Das Kaliumsalz dieser Verbindung ist das wasserlösliche Eosin, das zum Rosafärben von Wolle und Seide benutzt wird. Verwendet man statt Phtalsäure Chlor- oder Bromsubstitutionsproducte der letzteren, so entstehen gelbrothe bis violettrothe Eosine, die als Erythrosin, Rose de Bengal, Phloxin etc. Verwendung finden. Ein Benzylderivat des Fluoresceïns steht in Form seines Natriumsalzes als Pyrogalol zur directen Gelbfärbung von Seide und Wolle in Verwendung. Aus Pyrogallol und Phtalsäureanhydrid entsteht das sogenannte Galleïn, das in Alkohol mit dunkelrother, in Alkalien mit schön blauer Farbe löslich ist; durch Zinkstaub wird es zu Gallin reducirt, welches durch Schwefelsäure in Coeruleïn $C_{20}H_8O_6$ übergeführt wird. Letzteres findet als grüner Farbstoff Anwendung.

6. **Induline und Safranine** sind Farbstoffe, die ursprünglich aus Azokörpern gewonnen wurden. Induline nennt man blaue bis violette Farbstoffe, die durch Erhitzen von Amidoazobenzolen mit salzsauren Anilinen unter Abscheidung von NH_3 entstehen. Aus Amidoazobenzol und Anilinchlorhydrat entsteht das Azodiphenylblau ($C_{18}H_{15}N_3$), dessen salzsaures Salz zum Violettfärben von Seide und Wolle dient. Wahrscheinlich gehört hieher auch das Anilinschwarz, das man durch Oxydation von Anilin mit Kaliumchlorat bei Gegenwart von gewissen Metallsalzen (Kupfer-, Vanadium-Verbindungen) erhält. Es bildet ein dunkelgrünes, amorphes, in allen Lösungsmitteln unlösliches Pulver, das im Kattundruck zum Schwarzfärben Anwendung findet. Als Safranine bezeichnet man eine Reihe von gelben bis rothen Farbstoffen, die man erhält, wenn man ein Gemenge aus 1 Mol. eines p-Diamins mit 2 Molekülen einfacher Amine, von denen mindestens eines ein primäres sein muss, mittels Chromsäure oxydirt. Das gewöhnliche Safranin, auch Toluylensafranin genannt, entsteht aus Toluylendiamin und Toluidin. Sein salzsaures Salz kommt im Handel als bräunliche Paste oder gelbbraunes Pulver vor. Beim Erhitzen mit Anilin liefert es das Mauveïn (Mauvanilin), das man auch durch Oxydation von Anilinöl mit Kaliumchromat und Schwefelsäure erhält.

Als Zwischenproducte bei der Bildung der Safranine treten blaue und grüne, meist wenig beständige Farbstoffe auf, wie Phenylenblau, Toluylenblau, Dimethylphenylengrün. Das Toluylenblau liefert beim Kochen mit Wasser einen rothen Farbstoff, Toluylenroth, der sich wie ein Safranin verhält; d. h. in salzsaurem Wasser mit braunröthlicher Farbe löslich ist, welche bei Zusatz von conc. HCl oder H_2SO_4 in violett, tiefblau, dunkelgrün und zuletzt lichtgrün übergeht; beim Verdünnen mit Wasser treten dieselben Farbenveränderungen in entgegengesetzter Reihenfolge ein. Zu den Indulinen gehört noch das Phenylrosindulin (siehe unter Naphtalin-Derivate).

7. **Chinolin- und Acridinfarbstoffe.** Chinolin und Acridin leiten sich vom Naphtalin, resp. Anthracen durch Ersetzung einer CH-Gruppe mittels Stickstoffs ab. Das Chinolin C_9H_7N bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenthümlichem, starkem, charakteristischem Geruch. Eines seiner nächst höheren Homologen, das α-Methylchinolin (Chinaldin), eine farblose, chinolinartig riechende Flüssigkeit, die auch durch Condensation von Aldehyd mit Anilin erhalten werden kann, liefert mit Pthalsäureanhydrid einen schön gelben Farbstoff $C_{10}H_7N(CO)_2C_6H_6$, der als Chinolingelb bekannt ist. Durch Alkylirung des Chinaldins und Behandlung der entstandenen Producte mit Aetzalkalien werden bei Gegenwart von Chinolin blaue, ziemlich unbeständige Farbstoffe erzielt, die man als Cyanine bezeichnet. — Ein zweifach substituirtes Chinolin ist das Flavanilin $C_{16}H_{14}N_2$, ein schön gelber Farbstoff, der durch Erhitzen von Acetanilid mit Chlorzink entsteht. Seine Constitution ist die eines α-Amidophenyl-γ-Methylchinolins.

Sowie man Chinolin aus Anilin (Phenylamin) mittels Glycerin und Schwefelsäure erhalten kann, so liefert auch Naphtylamin und Anthramin (Amidoanthracen) bei ähnlicher Behandlung Naphto-, resp. Antrachinolin. Letzteres, in farblosen Blättchen auftretend, bildet die Muttersubstanz des Alizarinblau (siehe unter Anthracenfarbstoffe).

Das Acridin $C_{13}H_9N$ ist eine in farblosen Nadeln krystallisirende, sublimirbare Substanz, die im Rohanthracen des Steinkohlentheers vorkommt. Es übt auf Epidermis und Schleimhäute intensiv reizende Wirkungen aus. Mit Säuren liefert Acridin krystallisirbare, wasserlösliche Salze. Die verdünnten Lösungen derselben charakterisiren sich durch eine grünblaue Fluorescenz. — Von seinen Homologen ist das Phenylacridin $C_{13}H_8(C_6H_5)N$ die Muttersubstanz des sogenannten Chrysanilins (Phosphins), eines gelben Farbstoffes, der sich als Diamido-phenyl-acridin erwiesen hat.

8. **Phenazinfarbstoffe.** Als Phenazin (Azophenylen) bezeichnet man eine Verbindung $C_{12}H_8N_2$, welche, in ihrer Constitution dem Anthracen und Acridin entsprechend, zwei Benzolreste enthält, die durch zwei untereinander gebundene Stickstoffatome zusammenhängen $C_6H_4\left<\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}\right>C_6H_4$. Durch Eintritt von Amidogruppen gehen Phenazin und seine Homologen in Farbstoffe über. — So sind z. B. die sogenannten Eurhodine, gelbe bis gelbrothe Farbstoffe, monoamidirte, die Farbstoffe der Toluylenrothgruppe diamidirte Phenazine. — Durch Oxydation von o-Phenylendiamin mit Eisenchlorid erhält man das o-Diamidophenazin $C_{12}H_6N_2(NH_2)_2$. Werden in dieser Verbindung die zwei Wasserstoffatome einer Amidogruppe durch Methyl und ein Wasserstoffatom des mit der nächstsubstituirten Amidogruppe verbundenen Benzolrestes ebenfalls durch Methyl ersetzt, so entsteht das eigentlich sogenannte Toluylenroth $(CH_3)_2N.C_6H_3\left<\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}\right>C_6H_2(CH_3)NH_2$, das man technisch darstellt, indem man p-Amidodimethylanilin mit m-Toluylendiamin zusammen in der Kälte oxydirt, und das entstehende Toluylenblau mit Wasser kocht, wobei es unter Abspaltung von Wasserstoff in Toluylenroth übergeht. Dasselbe kommt im Handel auch als Neutralroth vor.

Diphenylfarbstoffe. Dieselben leiten sich fast durchwegs ab vom Benzidin (Dipara-Diamidodiphenyl) $\begin{matrix}C_6H_4NH_2\\|\\C_6H_4NH_2\end{matrix}$ und Homologen oder Analogen desselben. Sie entstehen durch Diazotirung des Ausgangsproductes und Paarung mit Naphtylamin und Naphtolsulfosäuren. — Es entstehen dadurch substantive Azofarbstoffe. d. h. solche, die Baumwolle ohne vorhergehende Beize zu färben vermögen. Durch Vermittlung von Naphtionsäure entsteht so das Congoroth, mit Salicylsäure das Chrysamin G. Aus o-Tolidin $C_{12}H_6(CH_3)_2(NH_2)_2$ entsteht durch Diazotiren und Paarung des erhaltenen Productes mit Naphtionsäure das rothe substantive Benzopurpurin 4 B, aus Dianisidin (o-Dimethoxybenzidin) $C_{12}H_6(CH_3)_2(NH_2)_2$ in ähnlicher Weise durch Combination mit α-Naphtol-α-sulfosäure das Benzazurin G, ein substantiver blauer Farbstoff.

Ein Derivat des Hexaoxydiphenyls $C_{12}H_4(OH)_6$ ist die als Coerulignen (Cedrireth) bekannte blaue Farbe, die aus dem Dimethylpyrogallol des Buchenholztheers durch Oxydation mit rothem Blutlaugensalz erhalten wird. Ebenfalls in die Diphenylgruppe gehört das Carbazol $(C_6H_4)_2NH$, dessen Diamidoverbindung durch Paarung mit Salicylsäure den substantiven Farbstoff Carbazolgelb liefert.

9. **Farbstoffe der Methylenblaugruppe.** Dieselben leiten sich ab vom Thiodiphenylamin $NH<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}>S$, welches durch Erhitzen von Diphenylamin $(C_6H_5)_2NH$ mit Schwefel erhalten wird. Durch den Eintritt von amidosubstituirten Amido-Hydroxylgruppen etc. geht Thiodiphenylamin in sogenannte Leukoverbindungen über, d. h. in Substanzen, die mit Oxydationsmitteln behandelt, Farbstoffe liefern. Die wichtigsten darunter sind das LAUTH'sche Violett (das salzsaure Salz des sogenannten Thionins $C_{12}H_9N_3S$) und das Methylenblau, das durch Einwirkung von Eisenchlorid auf ein Gemenge von Amidodimethylanilin und Schwefelwasserstoff sich bildet. — In naher Beziehung zu dieser Gruppe stehen die Indamine, welchen Namen NIETZKY grünen bis blauen Farbstoffen gibt, die durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Amine, oder durch kalte Oxydation eines Gemisches von p-Diaminen mit Monaminen entstehen. — Der typische Vertreter dieser Gruppe ist

das Indamin (Phenylenblau) $N<^{C_6H_4NH_2}_{C_6H_4NH}$, das man durch Oxydation eines Gemisches von Anilin mit p-Phenylendiamin erhält. — Von diesen Indaminen leiten sich durch Ersatz der Amidogruppe durch Hydroxyl die Indophenole ab, unter denen namentlich Phenolblau (Indoanilin), durch Oxydation von Amidodimethylanilin und Phenol entstehend, und α-Naphtolblau (vergleiche unter Naphtalin-Derivate) technische Verwendung finden. — Durch Oxydation von p-Amidodimethylanilin mit Dimethylanilin entsteht das als Dimethylphenylengrün bekannte Tetramethylindamin $C_{16}H_{19}N_3$.

10. **Pikrinsäure**, Trinitrophenol $C_6H_2(NO_2)_3OH$, entsteht durch Nitrirung von Phenol und vielen organischen Substanzen, wie Seide, Leder, Wolle, Harze, Anilin mit conc. Salpetersäure. Sie bildet schön gelbe, bittere, giftige Krystallnadeln, die in kaltem Wasser nur wenig löslich sind. Sie liefert mit Basen explodirbare Salze, ist auch beim Erhitzen oder durch heftigen Stoss selbst explodirbar. Ausser als Farbstoff (zum Färben von Wolle und Seide), dient Pikrinsäure noch zur Erzeugung von Sprengmitteln und als Ersatz von Hopfenbitter bei der Bierbereitung. Selbstverständlich ist letztere Verwendung gesetzlich verboten. A. KWISDA.

4. Thierische Farbstoffe oder Pigmente.

Die Anzahl der im thierischen Organismus vorkommenden Farbstoffe ist im Verhältnis zu den Pflanzenfarbstoffen sehr gering und besitzt praktisch wenig Bedeutung. Immerhin haben manche derselben medicinisches Interesse, doch ist über die Mehrzahl noch verhältnismässig wenig bekannt.

Man theilt dieselben in folgende Gruppen ein:

1. Die **Respirationszwecken dienenden Pigmente** sind mit Eiweiss verbunden und dienen entweder zur Bindung des Sauerstoffs und dessen Transport nach den Geweben (z. B. Hämoglobin) oder wenn sie in den Geweben gelagert sind als Reservoire für den Sauerstoff, sobald die Gewebszellen des Sauerstoffs bedürfen (sie heissen dann „Histohämatine“).

Die zur Kohlensäureanziehung und deren Zerlegung dienenden Farbstoffe heissen „Chromophylle,“ das bekannteste darunter, das Pflanzenchlorophyll kommt indessen auch in einigen niederen Thieren vor (Euglena, Bonellia u. a.).

Ueber die Hämoglobine vergl. Artikel Blut. — Ein dem Hämoglobin analoger, aber Kupfer enthaltender Blutfarbstoff, das Hämocyanin findet sich bei einigen Arachniden, Crustaceen, Gastropoden und Cephalopoden, derselbe ist im sauerstofffreien Zustande farblos und im sauerstoffhaltigen blau. Es ist ebenfalls eine Globulinsubstanz, der blaue Farbstoff zeigt kein charakteristisches Spectrum. Blaues Pigment soll auch in der Milch kranker Thiere vorkommen (blaue Milch), häufig von einem gelben Pigment Pyoxanthose begleitet.

Weiter ist das Chlorocruorin bei einigen Chätopoden gefunden worden; es kommt im Plasma gelöst vor und ist eisenhältig und grün gefärbt; sein Spectrum zeigt ein Absorptionsband zwischen *C* und *D* und ein zweites zwischen *D* und *E*.

Noch weniger Genaues weiss man über das Hämerythrin, welches bei einigen Würmern, den Gephyreen, beobachtet wurde.

Als physiologische Derivate von unserem gewöhnlichen Hämoglobin müssen im Körper die Gallenstoffe (Bilirubin s. „Galle“), Harnfarbstoffe (Urobilin etc.), Fäcesfarbstoffe (Stercobilin) (in diesen Formen verlässt der „verbrauchte“ Blutfarbstoff den Organismus) gelten (vrgl. die betreffenden Artikel); als pathologische Umwandlungsproducte sind das Methämoglobin und Hämatoporphyrin (s. Blut) zu betrachten.

2. Die zweite Gruppe bilden die **Pigmente der Fette**, sie werden **Lipochrome** genannt.

Die wichtigsten darunter sind die als Luteïne bezeichneten gelben oder orangerothen amorphen Farbstoffe, welche im Eigelb, im Blutserum und anderen serösen Flüssigkeiten, im Fettgewebe, Milchfett, in den Corpora lutea und den Fettkügelchen der Netzhaut vorkommen; sie lösen sich alle in Alkohol, Aether und Chloroform.

Zu ihrer Unterscheidung von dem ähnlich gefärbten Gallenfarbstoff dient ihr Verhalten gegen salpetrige Säure enthaltende Salpetersäure, womit die Luteïne blos vorübergehend blau werden und nicht das bekannte Farbenspiel des Gallenfarbstoffes durch grün, blau, violett, roth und rothgelb zeigen. Schüttelt man ferner die Lösungen der Luteïne in Chloroform mit alkalienthaltendem Wasser, so werden die Luteïne nicht in die wässerige Lösung herübergezogen, wohl aber wird das Bilirubin dem Chloroform auf diese Weise entzogen.

Die Luteïne widerstehen der Einwirkung von Alkalien; ihr Absorptionsspectrum gibt gewöhnlich zwei Streifen, deren erster auf der F-Linie, der zweite zwischen der F- und G-Linie gelegen ist.

Die Chromophane, so nennt Kühne die Pigmente der Retinazapfen, in deren innerem Segmente sich bei Vögeln, Reptilien und Fischen ein kleines Fettkügelchen von wechselnder Farbe befindet. Aus diesem gefärbten Fettkügelchen extrahirte Kühne einen grünen (Chlorophan genannten), einen gelben (Xanthophan) und einen rothen Farbstoff. Kühne bringt diese Thatsache mit der Hering'schen optochemischen Hypothese von dem Vorhandensein dreier Sehstoffe für die Farbenwahrnehmung in Zusammenhang. Wenn eine bestimmte Farbe „Assimilation" der betreffenden farbenempfindlichen Sehsubstanz bewirkt, so bedingt die Complementärfarbe dazu „Dissimilation" der betreffenden Sehsubstanz. Die Eigenfarben der Chromophane umfassen die eine Hälfte des Spectrums, nämlich roth bis gelblichgrün; ihre Complementärfarben, die durch den entgegengesetzen optochemischen Process empfunden werden, umfassen die andere Hälfte des Spectrums.

Der Sehpurpur ist das sehr lichtempfindliche Pigment in den „Aussengliedern" der Retinastäbchen; seine Lösungsmittel sind gallensaure Salze; seine Darstellung kann nur bei Natriumlicht vorgenommen werden; auch gegen chemische Agentien ist er sehr empfindlich. Durch Licht wird er in wenigen Secunden gebleicht, wobei seine Farbe vorher in roth, orange und gelb übergeht, ehe sie verschwindet. Der im lebenden Auge durch Licht gebleichte Sehpurpur erfährt eine fortwährende Regeneration durch die Pigmentepithelschichte der Retina. Dass der Sehpurpur für das Sehen nicht direct erforderlich ist, wird dadurch bewiesen, dass er bei einigen Thieren ganz fehlt und auch in der macula lutea, der Stelle des deutlichsten Sehens, wo nur Zapfen vorkommen, nicht vorhanden ist.

Zu den Lipochromen ist ferner zu zählen:

Das Tetronerythrin, der von Wurm 1871 entdeckte, in den „Rosen" (rothgefärbte, unbehaarte Partie der Umgebung des Auges) vom Auerhahn, Haselbirkhahn und Fasan enthaltene orangerothe Farbstoff, welcher durch Alkohol, Chloroform, Aether, Schwefelkohlenstoff extrahirt werden kann; er ist sehr empfindlich gegen Licht und ozonhaltigen Aether. Tetronerythrin konnte bis jetzt nur amorph erhalten werden; es ist weder eisen- noch kupferhaltig und ohne charakteristisches Spectrum. Der rothe Farbstoff in den Schalen, dem Blute und dem Hypoderm des Hummers und verwandter Crustaceen ist ebenfalls Tetronerythrin nach W. D. Halliburton.

3. Die dritte Gruppe der **Melaninsubstanzen** umfasst die amorphen, braunen und schwarzen Pigmente in Haaren, Haut (Neger), in den Epithelzellen der Netzhaut (wo es Fuscin genannt worden ist), desgleichen in den

Pigmentzellen der Choroïdea, sowie in melanotischen Geschwülsten. Diese Farbstoffe sind in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und verdünnten Säuren unlöslich, in Alkalien ist das Pigment der Haare und das in melanotischen Tumoren vorkommende „Phymatorhusin“ leicht löslich, das Melanin des Auges und das „Hippomelanin“ aus Tumoren des Pferdes dagegen schwer löslich.

Auch im Schwefelgehalt weisen die einzelnen Glieder grosse Unterschiede auf. Das Choroïdealpigment ist schwefelfrei, das erwähnte Phymatorhusin enthält 8—10% Schwefel. Der etwaige Eisengehalt, der wegen eventueller Beziehungen zum Blutfarbstoff wichtig wäre, ist aber noch streitig.

Beim Bestehen melanotischer Tumoren scheiden die Patienten im Harne manchmal dunkle Farbstoffe oder deren Vorstufen („Melanogene“) aus, welche ungefärbte Vorstufen oder Chromogene sind, die erst unter dem Einflusse oxydirender Mittel sich schwarz färben.

Der Indigofarbstoff wurde in seltenen Fällen von Chromhidrosis d. h. Absonderung farbigen Schweisses auf der Haut beobachtet.

Ueber seine Vorstufe im Harn, das Harnindican, vgl. Artikel Harn. Die im Harne gefundenen Huminsubstanzen, vielleicht zum Theil aus Kohlehydraten des Harnes stammend, sind unter Harnuntersuchung nachzusehen.

Von sonstigen thierischen Pigmenten sind noch zu erwähnen das aus den Flügelfedern des Kap-Lori's von A. H. Church gewonnene Turacin. Es ist ein mittelst verdünnter Alkalien ausgezogener amorpher, rother Farbstoff, durch Säure fällbar, welcher 5·9% Kupfer enthält; sein Spectrum erinnert nach Krukenberg sehr an dasjenige des Oxyhämoglobins. Ebenfalls aus Vogelfedern extrahirte Krukenberg eine grosse Anzahl von Farbstoffen, die er Zoonerythrin, Zoofulvin, Turacoverdin, Zoorubin, Psittacofulvin u. s. w. benannte.

Von den übrigen bei wirbellosen Thieren angetroffenen Farbstoffen genügt es die Namen zu nennen: Blaues Stentorin, Actiniochrom, Bonellin, Polypyrethrin, Pentacrinin, Cletedonin, Crustaceorubin, Janthinin u. a. m.

Aus dem Secret der Purpurdrüse einiger Purpura- und Murexarten wurde ein „Punicin“ genanntes Pigment wenigstens in krystallisirbarem Zustand gewonnen.

Die Carminsäure, der rothe Farbstoff der weiblichen Cochenille (Coccus cacti) ist amorph, löst sich in Wasser, Alkohol und Mineralsäuren. Sie soll aus $C_{17}H_{18}O_{10}$ zusammengesetzt sein und beim Kochen mit verdünnten Säuren ein nicht vergährbares, optisch inactives Kohlehydrat abspalten, und ausserdem das Carminroth. Ihre ammoniakalische Lösung gleicht im Spectroskop sehr einer Oxyhämoglobinlösung, jedoch liegen die zwischen D und E gelegenen Streifen etwas mehr nach der E-Linie zu und sind auch weniger scharf begrenzt. H. DRESER.

Fermente und Enzyme. Die hydrolytischen Spaltungsvorgänge, welche an den Nährstoffen vorgenommen werden müssen, damit sie durch den Stoffwechsel ausgenutzt werden können, bewirkt der thierische Organismus durch die „Fermente und Enzyme“ genannten, ihrer chemischen Natur nach einstweilen noch sehr ungenau bekannten Substanzen, welche wahrscheinlich den Proteïnen nahe verwandt sind.

Man trennt sie in zwei grosse Hauptgruppen:

1. Organisirte oder geformte Fermente; ihre Wirkung ist an das Leben specifischer niederster Organismen, Gährungs- und Spaltpilze verschiedener Art gebunden. Beispiele hierfür sind die Alkoholgährung durch Hefezellen und die Spaltungsvorgänge durch Bacterien.

2. Nicht organisirte Fermente oder ungeformte Fermente oder Enzyme; es sind chemisch respective hydrolytisch wirkende Substanzen,

die sich entweder aus Bacterienleibern extrahiren lassen und auch nach deren Tod und mechanischer Trennung von denselben wirksam sind, wie z. B. das Invertin der Hefe, oder sie sind Absonderungsproducte der Drüsenzellen des Magens, Speichel- und anderer Drüsen.

Die Wirkungen der Enzyme bestehen ohne wesentliche Schädigung unter dem Einflusse von Desinficientien, welche die organisirten Fermente abtödten, fort.

Ein besonders gutes Extractionsmittel für die Enzyme aus thierischen Geweben bildet das Glycerin, worin sie sich auch am besten halten und aufbewahren lassen. Werden Enzymlösungen längere Zeit über 80° erhitzt, so werden sie unwirksam; aus wässrigen Enzymlösungen fällt Alkohol neben anderen Substanzen und an denselben haftend die Enzyme aus.

Die einzelnen Enzyme lassen sich nur vermittelst ihrer specifischen Wirkungen erkennen. Da letztere in der Aufnahme der Elemente des Wassers in ein grösseres Molecül bestehen, wodurch dieses in kleinere zerfällt, können sie nur bei Gegenwart von Wasser wirken; die neu entstandenen Producte besitzen zusammengenommen immer eine etwas geringere chemische Spannkraft und Verbrennungswärme als die ursprüngliche Substanz.

Aufzählung der medicinisch wichtigeren Fermente:

A. Geformte Fermente.

Gährungen: Die Kohlehydrate können erleiden: 1. Die Alkoholgährung durch Hefezellen und den Schimmelpilz Mucor racemosus. 2. Die Milchsäuregährung durch Bact. lactis. 3. Buttersäuregährung. 4. Schleimige Gährung, bei welcher Traubenzucker in eine schleimige gummiartige Substanz umgewandelt wird.

Alkohol erleidet durch Mycoderma aceti und Bacterium aceti die „Essiggährung“.

Harnstoff wird durch den Micrococcus ureae zu kohlensaurem Ammoniak umgewandelt.

B. Ungeformte Fermente oder Enzyme.

1. Die Proteolytischen Enzyme peptonisiren das Eiweiss; die wichtigste Veränderung der umgewandelten Eiweisskörper (Albumosen und Peptone) gegenüber den genuinen ist die, dass sie durch Siedhitze nicht mehr coagulirbar sind. In saurer Lösung vermag nur das Pepsin, in alkalischer nur das Trypsin (Enzyme der Pankreasdrüse) zu wirken; das Papaïn (Papayotin), in dem Milchsafte von Carica Papaya enthalten, verdaut ebenfalls Eiweiss, aber in neutraler Lösung besser als in saurer. Auch in dem Secrete insectenfressender Pflanzen scheinen peptische Fermente vielfach vorzukommen.

2. Coagulirende Enzyme; sie bringen gelöste Eiweisskörper zur Gerinnung und Ausscheidung.

Das Labferment oder Chymosin, aus einer Vorstufe, die in der Magenschleimhaut als „Zymogen“ abgelagert ist, bei der Secretion gebildet, bringt Milch oder kalkhaltige Caseïnlösungen bei neutraler oder schwach saurer Reaction zur Gerinnung. Es büsst durch Säuren seine Wirksamkeit ein.

Das Fibrinferment aus zerfallenden weissen Blutkörperchen oder Blutplättchen bringt Fibrinogen unter Mitwirkung von Salzen (auch Kalksalzen) als Fibrin zur Ausscheidung. Dem Fibrinferment entspricht bei der Myosingerinnung, der Ursache der Todtenstarre des Muskels, wohl auch ein Myosinferment.

3. Saccharificirende Enzyme:

Die Diastase in der keimenden Gerste (Malz) führt Stärke und Stärkekleister bei nur kürzerer Einwirkung in Dextrin (Erythrodextrin), bei längerer Einwirkung in Achroodextrin und Maltose über. Aehnliche Veränderung erleidet das Glycogen. Das Temperaturoptimum der Diastasewirkung liegt bei 50—55° C.

Das diastatische Enzym des Speichels, das Ptyalin wirkt wie Diastase, ebenso das amylolitische Enzym des Pankreas, welches vielleicht mit Ptyalin identisch ist: Temperaturoptimum bei 40° C.

4. Invertirendes Enzym, welches Rohrzucker in Dextrose und Lävulose zerlegt, wurde aus Hefezellen extrahirt und ist auch im Darmsaft vorhanden.

5. Glucoside spaltende Enzyme sind das Emulsin oder die Synaptase der bitteren Mandeln; seine Wirkung lässt sich in folgenden Formelgleichungen ausdrücken:

$$\underset{\text{Amygdalin}}{C_{20}H_{27}NO_{11}} + 2H_2O = \underset{\text{Benzaldehyd}}{C_7H_6O} + \underset{\text{Blausäure}}{CNH} + \underset{\text{Dextrose.}}{2C_6H_{12}O_6}$$

$$\underset{\text{Salicin.}}{C_{13}H_{18}O_7} + H_2O = \underset{\text{Saligenin = Salicylalkohol.}}{C_7H_8O_2} + C_6H_{12}O_6$$

$$\underset{\text{Coniferin}}{C_{16}H_{22}O_8} + H_2O = \underset{\text{Coniferylalkohol.}}{C_{10}H_{12}O_3} + C_6H_{12}O_6.$$

Ebenso wird Helicin in Salicylaldehyd und Zucker, Phloridzin zu Phloretin und Zucker, Aesculin in Aesculetin (Dioxycumarin) und Zucker durch das Emulsin zerlegt. Das Temperaturoptimum der Wirkung des Emulsins liegt bei 20—30° C. Schon durch verdünnte Säuren wird seine Wirkung aufgehoben.

In den Samen mancher Cruciferen (schwarzer und weisser Senf) ist das Myrosin enthalten, welches das myronsaure Kalium der Samen von Brassica nigra (Senf) spaltet:

$$\underset{\text{Myronsaures Kalium}}{C_{10}H_{18}KNS_2O_{10}} = \underset{\text{Senföl}}{C_3H_5N = CS} + \underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{saures Kaliumsulfat,}}{HKSO_4.}$$

ferner in den Samen des weissen Senfs das

$$\underset{\text{Sinalbin.}}{C_{30}H_{44}N_2S_2O_{16}} = \underset{\text{Sinalbinsenföl.}}{C_7H_7O.NCS} + C_6H_{12}O_6 + \underset{\text{Sinapinsulfat.}}{C_{16}H_{23}NO_5H_2SO_4,}$$

6. Fettspaltende (steatolitische) Enzyme im Pankreassaft und der Galle. Fette d. i. Glycerinäther der Fettsäuren werden zu Glycerin und Fettsäuren gespalten, Lecithin zu Glycerinphosphorsäure, Fettsäure und Cholin.

7. Amidokörper zerlegende Enzyme sind das aus dem Micrococcus ureae extrahirte Ferment, welches Harnstoff in kohlensaures Ammoniak umwandelt:

$$CO(NH_2)_2 + 2H_2O = CO_3(N_4H_4)_2,$$

ferner das Histozym, von SCHMIEDEBERG aus der Niere extrahirt, welches Hippursäure spaltet:

$$\underset{\text{Hippursäure.}}{C_9H_9NO_3} + H_2O = \underset{\text{Glykokoll.}}{CH_2.NH_2—CO_2H} + \underset{\text{Benzoësäure.}}{C_6H_5CO_2H,}$$

ferner wäre auch die Spaltung der Taurocholsäure in Taurin und Cholalsäure hieher zu rechnen:

$$\underset{\text{Taurocholsäure.}}{C_{26}H_{45}NSO_7} + H_2O = \underset{\text{Taurin.}}{C_2H_4\begin{cases}NH_2\\SO_3H\end{cases}} + \underset{\text{Cholalsäure.}}{C_{24}H_{40}H_5.}$$

Im menschlichen Harn wurde der Uebergang von Pepsin (Trypsin?), diastatischem und Labferment nach Resorption aus dem Darme constatirt.

H. DRESER.

Fette. Unter Fetten versteht man gewöhnlich die Ester oder Aether einbasischer Säuren der Fettreihe mit dem dreiwerthigen Alkohole Glycerin. In der Natur kommen nur die „Neutralfette" vor d. h. Glycerinester, welche durch Vereinigung von 3 Molekülen Fettsäure mit einem Molekül Glycerin gebildet sind; meist sind es Gemenge von (Tri-) Stearin:

$$C_3H_5O_3\equiv(CO-C_{17}H_{35})_3,$$

(Tri-) Palmitin:

$$C_3H_5O_3\equiv(-CO-C_{15}H_{35})_3$$

und (Tri-) Oleïn:

$$C_3H_5O_3\equiv(-CO.C_{17}H_{33})_3.$$

Von den Einzelbestandtheilen schmilzt Stearin bei 71·5° C, Palmitin bei 62° und Oleïn ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, erstarrt bei — 6°; die Consistenz der natürlichen Fette hängt von dem wechselnden %-Gehalt dieser 3 Bestandtheile ab. In geringen Mengen kommen ausserdem neben etwas freien Fettsäuren auch noch Triglyceride niedrigerer (Buttersäure, Valerian- und Capronsäure) Fettsäuren darin vor. Mit Rücksicht auf ihre Consistenz bei gewöhnlicher Temperatur bezeichnet man die festen Fette als Talg, die salbenartig weichen als Schmalz- oder Butterfette und die flüssigen Fette als fette Oele, die man weiter trennt in nicht trocknende und in trocknende fette Oele, welche letzteren durch Aufnahme von Sauerstoff in dünner Schichte sich rasch in feste, firnissartige Massen verwandeln (z. B. Leinöl, Ricinusöl); die Fettsäuren der trocknenden Oele gehören sämmtlich der Reihe der ungesättigten Kohlenwasserstoffe an.

Medicinisch werden verwendet und im Arzneibuch aufgeführt sind:

Thierischer Abstammung: *Adeps suillus*, gereinigtes Schweineschmalz, bei 36° bis 42° schmelzend, (mit 1% Benzoesäure versetzt als *Adeps benzoatus* officinell), besteht zu etwa 60% aus Oleïn, der Rest aus Palmitin und Stearin. — *Sebum ovile*, Hammeltalg, bei ca. 47° schmelzend, meist aus Stearin bestehend, nur wenig der anderen Glyceride enthaltend. (Mit 2% Salicylsäure als Sebum salicylatum officinell).

Wegen der ähnlichen Consistenz sei unter den Fetten thierischer Provenienz des Arzneibuchs auch noch *Cetaceum*, Walrat, der gereinigte feste Antheil des Gehaltes der Kopfhöhlen der Pottwale genannt. Bei 45—50° schmelzende grossblättrige, glänzende, leicht zerreibliche Krystallmasse. Es ist der Palmitinsäureäther des einwertigen Cetylalkohols ($C_{16}H_{33} . C_{16}H_{31}O_2$).

Pflanzlicher Abstammung, der Talgconsistenz nahestehend, sind das officinelle *Oleum Nucistae*, Muskatbutter, bei 45°—51° C. schmelzend zu einer rothbraunen nicht völlig klaren Flüssigkeit, und *Oleum Cacao*, Cacaobutter, das blassgelbliche Fett der entschalten Samen von Theobroma Cacao, bei 31° schmelzend. Bereits mehr zur Salbenconsistenz neigt das grüne *Oleum Lauri*, Lorbeeröl, ein Gemenge von Fetten und ätherischem Oel.

Unter den Fettsubstanzen ölartiger Consistenz ist von thierischen Fetten nur officinell: *Oleum Jecoris Aselli*, Leberthran, aus Dorschlebern gewonnen durch Ausschmelzen, enthält vorzugsweise Trioleïn neben Tripalmitin, aber wenig Tristearin.

Von fetten flüssigen Pflanzenölen sind officinell: *Ol. Amygdalarum* (Mandelöl), *Ol. olivarum*, Olivenöl (geringere Sorte als Ol. oliv. commune), *Ol. Crotonis*, Crotonöl (heftiges drastisches Mittel), *Ol. Ricini* (Ricinusöl), *Ol. Hyoscyami* (Bilsenkrautöl), *Ol. Lini* (Leinöl), *Ol. Papaveris* (Mohnöl).

Diejenigen Fette, welche officinell sind, dienen meist als mechanische Mittel und werden als Salbengrundlagen und (besonders die Cacaobutter) mit anderen ihre Consistenz in geeigneter Weise beeinflussenden Zusätzen zu

Suppositorien benutzt. Für die Herstellung von Pflastern werden sie mit bei höherer Temperatur schmelzenden Harzen oder Wachs zusammengeschmolzen; zu dem gleichen Zweck werden auch die fetten Oele benutzt. Eine wichtige pharmaceutische Präparation, zu der ebenfalls die fetten Oele dienen, sind die **Emulsionen**, bei denen die fetten Oele in milchig fein vertheiltem Zustand in Wasser suspendirt sind; die Herstellung dieser Oel-Emulsionen, welche im Gegensatz zu den Samenemulsionen auch „unechte" genannt werden, geschieht nach dem Arzneibuch in der Weise, dass 2 Theile Oel mit 1 Theil fein gepulvertem, arabischem Gummi innig verrieben werden und dann 17 Theile Wasser zugesetzt werden.

In engem Zusammenhang mit den Fetten stehen die **Seifen**. Die Zerlegung eines Fettes in seine beiden Componenten, die Fettsäure und das Glycerin unter Aufnahme der Elemente des Wassers heisst „Verseifung." Dieselbe wird im Grossen entweder durch verdünnte Schwefelsäure bei ca. 110—115° oder durch gleichzeitige Einwirkung von Kalkmilch und Wasser bei 170° unter Druck ausgeführt. Die Natriumsalze der Fettsäuren heissen harte oder Kernseifen, die Kaliumverbindungen weiche oder Schmierseifen. Unter den Seifen führt das Arzneibuch auf: Sapo jalapinus, Mischung aus gleichen Theilen Jalapenharz und medicinischer Seife, Sapo kalinus, Kaliseife, und Sapo kalinus venalis, Schmierseife aus Leinöl, Sapo medicatus, medicinische Seife, eine aus Schweineschmalz und Olivenöl hergestellte Natronseife, durch Aussalzen von Glycerin befreit.

Das „Adipocire" oder Leichenwachs bildet sich, wenn Leichen in feuchtem Boden verwesen durch Verseifung der in den Leichentheilen enthaltenen Fette zu Calcium- und Ammoniumseifen, wahrscheinlich durch Einwirkung von Microorganismen.

Die Bleisalze oder Bleiseifen der Oelsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure bilden den charakteristischen Bestandtheil der officinellen, eigentlichen **Pflaster**. Man gewinnt sie durch Verseifung der Fette mit fein vertheiltem, in Wasser suspendirtem Bleioxyd. In der Kälte spröde, schmelzen sie bei 80°. Unter den officinellen Pflastern sind bleihaltig: Emplastrum Lythargyri, Bleipflaster (simplex, compositum, adhaesivum, Cerussae, saponatum, fuscum camphoratum und Empl. Hydrargyri).

Von fetthaltigen Secreten des menschlichen Körpers wären noch zu erwähnen: der Hauttalg; er ist frisch abgesondert eine ölige, halbflüssige Masse, welche auf der Hautoberfläche zu einem schmierigen Talg erstarrt; neben dem Fette enthält er noch etwas Albumin und einen caseïnähnlichen Stoff und etwas Cholesterin. In der „Vernix caseosa" soll Cholesterin in besonders reichlicher Menge vorkommen.

Das Cerumen oder Ohrenschmalz ist ein Gemenge des Secretes der im knorpeligen äusseren Gehörgange befindlichen Talg- und Schweissdrüsen. Es besteht aus Seifen und Fett und enthält einen in Alkohol löslichen, bitteren, rothen Stoff.

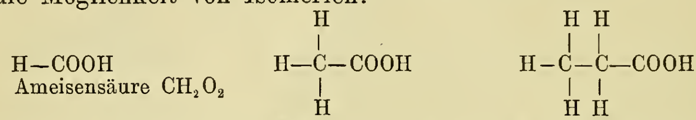
Das Smegma praeputii besteht hauptsächlich aus Fett, Cholesterin und Ammoniakseifen, deren Ammoniak aus zersetztem Harnstoff herrührt. Früher war das Castoreum, das Präputialsecret des Bibers officinell; ein krystallisirbarer Stoff unbekannter Constitution wurde daraus isolirt („Castorin"). Jetzt noch officinell ist das Präputialsecret von Moschus moschiferus, mit einem flüchtigen, nicht näher bekannten Riechstoff, neben Ammonseifen, Cholesterin und Fett.

H. DRESER.

Fettsäuren. Die Fettsäuren sind jene Classe von Säuren, deren Kohlenstoffketten gradlinig resp. gradlinig verzweigt sind, und stehen damit im Gegensatz zu den aromatischen Säuren, in deren Atomcomplex sich stets eine ringförmige Anordnung von Kohlenstoffatomen findet.

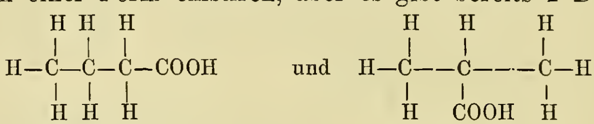
Als echte Säuren erweisen sie sich durch die leichte Ersetzbarkeit von einem oder mehreren Wasserstoffatomen in ihnen durch Metalle. Der Anzahl der durch diese vertretbaren Wasserstoffatome müssen Hydroxylgruppen entsprechen, und die weitere Untersuchung hat gelehrt, dass neben dieser Hydroxylgruppe am Kohlenstoffatom noch ein doppelt gebundenes Sauerstoffatom sitzen muss, wenn eine organische Verbindung den wahren Säurecharakter tragen soll. Daraus folgt andererseits, dass jede organische Säure den einwerthigen Rest $-C{\lessgtr}^{O}_{OH}$ enthält, der für gewöhnlich $-COOH$ geschrieben wird und Carboxyl benannt worden ist. Je nach der Anzahl der Carboxylgruppen ist die betreffende Säure, ein-, zwei- oder drei-basisch u. s. w.

Je mehr Kohlenstoffatome in der Kette vorhanden sind, um so mehr wächst die Möglichkeit von Isomerien:



Ameisensäure CH_2O_2 — Essigsäure $C_2H_4O_2$ — Propionsäure $C_3H_6O_2$

können nur in einer Form existiren, aber es gibt bereits 2 Buttersäuren:



Buttersäure $C_4H_8O_2$ und Isobuttersäure $C_4H_8O_2$.

Viele dieser Säuren finden sich in der Natur und da ihre höheren Homologen in den Fetten vorkommen, was lange bekannt ist, hat die ganze Classe den Namen Fettsäuren erhalten.

Abgesehen von den Methoden, die ihre Abscheidung aus Naturproducten ermöglichen, hat man eine ganze Reihe anderer aufgefunden, die ihre Darstellung aus den verschiedenartigsten Körperclassen ermöglicht. Handelt es sich beispielsweise um Ueberführung eines Kohlenwasserstoffs in eine Säure, so wird man ihn bromiren, also sagen wir Brommethyl darstellen. Dieses führt man durch Behandeln mit Cyankalium in Cyanmethyl über,

$$\underset{\text{Brommethyl}}{CH_3.Br} + \underset{\text{Cyankalium}}{KCN} = \underset{\text{Cyanmethyl}}{CH_3.CN} + \underset{\text{Bromkalium}}{BrK}$$

und kocht man letzteres mit Säuren oder Alkalien, so nimmt es die Elemente zweier Moleküle Wasser auf, und man kommt zu einer Säure, in unserem Falle die Essigsäure:

$$CH_3CN + 2\,H_2O = CH_3-COOH + NH_3$$
$$\text{Cyanmethyl} + \text{Wasser} = \text{Essigsäure} + \text{Ammoniak,}$$

die auf diesem Wege somit von einem Kohlenwasserstoff ausgehend synthetisch aufgebaut ist. Weitere Methoden wollen wir hier nicht erörtern.

Die Trennung der Fettsäuren von einander ist eine recht schwierige Aufgabe. Zumeist ist sie nur mit Hilfe fractionirter Fällung ausführbar, indem das Verbindungsbestreben der einzelnen von ihnen zu den Basen ein verschiedenes ist.

Setzt man z. B. zu einer Lösung von stearinsaurem und palmitinsaurem Natrium essigsaures Magnesium in zur Ausfällung des Ganzen ungenügender Menge, so fällt hauptsächlich stearinsaures Magnesium. Führt man dies wieder ins Natriumsalz über, und wiederholt die Procedur, so kommt man zu reinerem stearinsauren Magnesium u. s. w. In ähnlicher Weise trennt man die leicht flüchtigen Säuren, indem man ihr Gemisch nur theilweise mit Alkali sättigt. Bei der sodann vorgenommenen Destillation, kann nur die schwächere Säure übergehen. Auch hier führt die Wiederholung des Verfahrens schliesslich zu reinen Körpern. Erwähnt sei noch, dass innerhalb der Kohlenstoffketten, natürlich unbeschadet der Säurenatur des Ganzen, zwei- und dreifache Bindungen vorkommen können.

Ameisensäure. CO_2H_2 Es ist sehr lange bekannt, dass Ameisen einen sauren Saft enthalten. Die in ihm enthaltene Säure zu isoliren gelang zuerst

Fischer im vorigen Jahrhundert, als er fand, dass, wenn man Ameisen mit Wasser destillirt, das Destillat eine Säure, die von dieser Gewinnung her den Namen „Ameisensäure“ führt, enthält. Im Anschluss daran wurde dann der officinelle Spiritus formicarum durch Destillation der grossen Waldameisen mit schwachem Alkohol gewonnen, er ist also eine Lösung freier Ameisensäure in verdünntem Spiritus.

Man hat später die Ameisensäure noch in vielen Producten des Thier- und Pflanzenreiches aufgefunden, und ihrer ätzenden Eigenschaft ist die scharfe Wirkung der Stiche von Bienen und Hornissen, sowie des Saftes der Brennesseln u. s. w. auf die Haut zuzuschreiben. Auch in einzelnen Mineralwässern, wie dem von Weilbach, findet sie sich spurenweise.

In chemischer Beziehung ist sie die denkbarst einfache organische Säure. Ihre Formel ist daher H—COOH. Sie gehört zu denjenigen Verbindungen, deren Darstellung in wasserfreiem Zustande nur auf Umwegen zu erreichen ist, indem sie bei der Destillation z. B. stets mit den Wasserdämpfen zusammen übergeht u. s. w. Man erhält sie aber in diesem, wenn man ameisensaures Blei völlig trocknet, und nun mit Schwefelwasserstoffgas zerlegt. Dabei müssen sich dann Schwefelblei und wasserfreie Ameisensäure bilden, von denen die letztere jetzt vom ersten durch Destillation getrennt wird.

Ameisensäure kann gegenwärtig nach einer sehr grossen Anzahl von Methoden synthetisch dargestellt werden, und Niemand wird sie sich mehr aus Ameisen bereiten. Sie muss z. B. aus ihrem zugehörigen Alkohol, also dem Holzgeist (siehe den Artikel Alkohol), durch Oxydation gewinnbar sein, eine Methode, die in den zwanziger Jahren bereits bekannt war. Aus einer anderen Synthese folgt sogar direct nicht nur ihre Zusammensetzung, sondern auch ihre Structur, d. h. die Aneinanderlagerung der einzelnen Atome in ihr. Sie entsteht nämlich bei längerer Einwirkung von Kohlenoxydgas auf Kaliumhydroxyd bei 100°:

$$\underset{\text{Kohlenoxyd}}{CO} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{HOK} = \underset{\text{Ameisensaures Kalium.}}{H-COOK}$$

(Das Nähere siehe im Artikel Kohlenstoffverbindungen, Structur der). Bei weitem am bequemsten erhält man sie aber aus der Oxalsäure $C_2H_2O_4$. In chemischer Hinsicht besteht diese aus zwei Carboxylgruppen HOOC—COOH. Wir brauchen nur einmal CO_2 abzuziehen, um theoretisch von ihr zur Ameisensäure zu kommen:

$$\underset{\text{Oxalsäure}}{HOOC-COOH} \underset{\text{(minus)}}{-} \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2} = \underset{\text{Ameisensäure.}}{H-COOH}$$

Es handelt sich nur darum, die passenden Bedingungen aufzusuchen, unter denen die Oxalsäure grade in diesem Sinne zerlegt wird; denn ein solcher Atomcomplex kann ja natürlich je nach der Art der auf ihn wirkenden Agentien in ganz verschiedenen Richtungen zerfallen. Für unseren Zweck erhitzt man die entwässerte Oxalsäure am besten längere Zeit in Glycerin gelöst auf 100°. Nachdem die Kohlensäureentwicklung aufgehört hat, enthält das Glycerin dann die inzwischen gebildete Ameisensäure, welche durch Destillation aus diesem abgeschieden wird.

Die übergehende Flüssigkeit enthält etwa 75 Proc. von ihr.

Die reine Ameisensäure ist eine stechend riechende Flüssigkeit, die unter 0° krystallisirt und bei 9° schmilzt. Ihr Siedepunkt liegt bei 101°. Die officinelle Säure enthält 24 bis 25 Proc. von ihr.

Ihre Salze und Ester bieten uns an dieser Stelle kein besonderes Interesse.

Essigsäure. Die Essigsäure $C_2H_4O_2$ ist in verdünnter Lösung als Essig uralt bekannt.

Steht Wein oder stehen sonstige alkoholische Getränke längere Zeit an der Luft, so verlieren sie ihre berauschenden Eigenschaften und ihren bisherigen Geschmack, an dessen Stelle ein saurer tritt. Durch den Einfluss des Luftsauerstoffs ist ihr Alkohol in Essigsäure übergegangen:

$$\underset{\text{Alkohol}}{C_2H_6O} + O_2 = \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2} + H_2O.$$

Doch vollzieht sich dieser Uebergang bei der technischen Essigbereitung nicht als rein chemische Umsetzung, — als solche ist sie im Laboratorium wohl

ausführbar — sondern in Gegenwart eines überall in der Luft vorhandenen Bacillus, des Mycoderma aceti.

Essig. Der Weinessig, die älteste bekannte Sorte, wird so bereitet, dass man einen Bottich mit heissem Essig ausgiesst, und sodann mit Wein füllt. Nach 14 Tagen ist letzterer in Essig übergegangen, den man zur Hälfte abzieht, worauf man wieder ein Quantum Wein aufgiesst. Mit dieser Art seiner Herstellung kann man jahrelang ununterbrochen fortfahren.

Anfangs des Jahrhunderts kam die Schnellessigfabrication auf. Diese besteht darin, dass man die zu oxydirende Flüssigkeit tropfenweise auf Buchenspähne fallen lässt, die sich in einem Fass befinden, das durch passend angebrachte Löcher der Luft möglichst Zutritt gewährt. Auch dieser Apparat ist zur Einleitung der Gährung zuerst mit Essig ausgegossen gewesen. In einem unteren Gefäss sammelt sich das Ausgangsmaterial, welches nach etwa viermaligem Passiren solcher Fässer in Essig verwandelt ist.

Seitdem Spiritus als solcher reichlich zu haben ist, wird auch er auf Essigsäure verarbeitet. Nun stirbt aber Mycoderma aceti in Lösungen, die über 10% Essigsäure enthalten, ab, folglich muss der Spiritus mit viel Wasser verdünnt werden, um zur Fabrikation verwendbar zu sein. Andrerseits sind aber heute Essigessenz mit 50 Proc. Essigsäure und sogenannter Eisessig, d. i. hundertprocentige Essigsäure im Handel, die also auf diesem Wege gar nicht dargestellt sein können.

Letztere entstammen denn auch einer ganz anderen Quelle nämlich der trocknen Destillation des Holzes. In alten Zeiten bereitete man die Holzkohlen in Meilern, wobei man sie und ein wenig Holztheer, der sich am Boden sammelte, erhielt. Heutzutage destillirt man das Holz zu ihrer Gewinnung aus gemauerten grossen Retorten, und erhält so alle Producte der trocknen Destillation, die früher entweder verbrannten oder in die Luft gingen, vermittelst einer Kühlvorrichtung in der Vorlage. Das Destillat trennt sich in zwei Schichten, von denen die wässerige auf dem Theer schwimmt. Die wässerige Schicht wird als solche wiederum destillirt, und ihr Destillat mit Kalk gesättigt. Destillirt man die so behandelte Flüssigkeit wiederum, so geht jetzt der Holzgeist (Methylalkohol) über. Nach dessen Entfernung dampft man die zurückbleibende Lösung des rohen holzessigsauren Kalks zur Trockne, und da er recht beständig ist, erhitzt man ihn scharf, wodurch die ihm anhaftenden sonstigen organischen Substanzen zerstört werden. Durch Destillation mit einer Säure wie Schwefelsäure oder Salzsäure erhält man dann die Essigsäure aus ihm. Soll sie hundertprocentig ausfallen, so destillirt man lieber trocknes essigsaures Natron mit Schwefelsäure. Laubhölzer liefern bis über 6 Proc. Essigsäure, während Nadelhölzer nicht ganz 3 Proc. geben.

Die hundertprocentige Essigsäure hat den Namen Eisessig daher, dass sie bei + 16,75° zu einer eisähnlichen Masse erstarrt. Ihr Siedepunkt liegt bei 118,1°.

Die schärfste Reaction zu ihrer Erkennung ist die, dass man sie in ihr Kaliumsalz überführt, und dieses mit Arsenigsäureanhydrid glüht, worauf sich ihre Gegenwart durch Auftreten des durchdringenden Kakodylgeruchs geltend macht.

Der Anordnung ihrer Atome nach ist sie Methylcarbonsäure CH_3—COOH und ihre Synthese aus den Elementen also sehr wohl ausführbar. Sie ist natürlich das nächste „Homologe" der Ameisensäure.

Alle ihre Salze sind wasserlöslich, und das verhältnismässig schwer lösliche Silbersalz, welches sich sehr gut umkrystallisiren lässt, dient häufig zu ihrer Identificirung, wenn irgendwie grössere Mengen von ihr vorhanden sind, bei denen die Geruchsreaction als genügender Nachweis nicht angesehen werden kann.

Das wichtigste ihrer Salze ist das Bleisalz. Die neutrale Verbindung stellt man jetzt durch Auflösen von Bleioxyd in Essigsäure dar. Sie heisst Bleizucker *(Saccharum Saturni)* ihres süssen Geschmackes halber.

Da essigsaures Blei mit Alaun, das ist schwefelsaure Kali-Thonerde, eine Fällung von schwefelsaurem Blei geben muss, während in Lösung essigsaure Thonerde (nebst essigsaurem Kali) bleibt, bedienten sich bis in unsere Zeit die Färber dieser beiden Salze, welche

die einzigen waren, die in genügenden Reinheit billig genug zu Gebote standen, zur Herstellung der für sie wichtigen Thonerdebeize (Rothbeize für die Baumwoll- und Wollfärberei), eben der essigsauren Thonerde, die heute die chemischen Fabriken als solche liefern, womit sich der seit Jahrhunderten schon grosse Bedarf an Bleizucker erklärt.

Kocht man die neutrale Lösung des Bleizuckers mit Bleioxyd, so löst sie von dieser Base auf, sie geht in basisch essigsaures Blei über. Natürlich ist der Ueberschuss an Bleioxyd nur sehr schwach gebunden, und wird durch andere Säuren gleich wieder abgeschieden, so auch durch die Kohlensäure der Luft, die mit ihm das in Wasser unlösliche kohlensaure Blei bildet. Daraus erklärt sich, dass die Lösung, die unter dem Namen *Aqua Plumbi* officinell ist, sich, sobald sie mit der Luft in Berührung kommt, trübt.

Das essigsaure Kupfer erhält man ebenfalls durch Auflösen von Kupferoxyd in überschüssiger Essigsäure, auch dieses bildet gern basische Salze, die den Namen „Grünspan“ führen, und von denen speciell das zweifach basische Salz $Cu(C_2H_3O_2) . OH + 2^1/_2 H_2O$ im Grossen dargestellt wird.

Von den Estern der Essigsäure, d. h. den Verbindungen, in denen an die Stelle des Metalls in den Salzen ein organischer Rest getreten ist, wollen wir nur den Essigester, meist Essigäther genannt, erwähnen. Er wurde schon 1759 entdeckt, und bildet sich nach allen den Methoden, die für die Esterdarstellung (siehe dort) gebräuchlich sind. Er ist eine leichtbewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch und dem Siedepunkt 74°.

Von den durch Ersatz von Wasserstoffatomen der Methylgruppe erhaltbaren unzähligen Derivaten der Essigsäure wollen wir die Trichloressigsäure $CCl_3—COOH$ anführen. Sie und folgende theilweise bereits genannten Verbindungen finden arzneiliche Verwendung, und gelten für sie auch nachstehende abgekürzt wiedergegebene Vorschriften der Pharmacopoea Germanica.

1. **Essig.** Er soll farblos oder schwach gelb (diese Färbung entstammt dann dem Ausgangsmaterial, etwa dem Wein) sein, und 6 Proc. Essigsäure enthalten. Dient zur Bereitung des aromatischen Essigs.

2. **Holzessig.** 1. roher: Braune nach Theer und zugleich Essigsäure riechende Flüssigkeit, die in 100 Theile mindestens 6 Theile Essigsäure enthalten soll. 2. Gereinigter Holzessig. Farblose oder gelbliche klare Flüssigkeit von brenzlichem und saurem Geruch und Geschmack, die in 100 Theilen mindestens 4·5 Theilen Essigsäure enthält.

3. **Essigsäure** *(Acidum aceticum)*, klare Flüssigkeit, die mindestens 96 Theile Essigsäure enthält. Verdünnte Essigsäure, klare Flüssigkeit, die mindestens 30 Theile Essigsäure enthält.

4. **Trichloressigsäure** *(Acidum trichloraceticum)*. Farblose, leicht zerfliessliche Krystalle, die bei 55° schmelzen und bei 195° unzersetzt destilliren. Sie ist ein starkes Aetzmittel, und eignet sich besonders zur Zerstörung von kleinen Neubildungen auf der Haut.

5. **Essigäther** (s. Aether und Ester S. 83). Er wirkt dem gewöhnlichen Aether ähnlich, nur ist bei ihm die Kälteempfindung wegen seines höheren Siedepunktes geringer. Anaesthesie vermag er nicht zu erzeugen. Aeusserlich wird er bei rheumatischen Schmerzen verwendet, und innerlich in Gaben von 20—30 Tropfen als belebendes Mittel.

6. **Bleiacetat** *(Plumbum aceticum)*. Wird innerlich bei Diarrhöen sowie als adstringirendes Mittel (bei Lungenblutungen u. s. w.) angewandt. Es ist sehr giftig. — Basische Bleiacetatlösungen, finden als antiphlogistische Umschläge Verwendung und zwar ist *Aqua Plumbi* 1 Theil Bleiessig mit 49 Theilen Wasser, *Aqua Goulardi* ein Gemisch von 1 Theil Bleiessig mit 1 Theil Weingeist und 48 Theilen Wasser.

Die **Propionsäure** $C_3H_6O_2$ oder $CH_3—CH_2—COOH$ kennt man seit dem Jahre 1844. Ueber ihre Stellung im System ist man sich aber erst später klar geworden, und da sie in der homologen Reihe der Fettsäuren die erste ist, die auf wässerigen Salzlösungen schwimmt, sich nicht wie Ameisen- und Essigsäure in diesen löst, hat sie dann endgiltig ihren jetzigen Namen erhalten, zumal auch ihre Salze sich fettig anfühlen. Lange Zeit wurde sie am besten aus Cyanäthyl $C_2H_5 . CN$, das leicht aus dem gewöhnlichen Alkohol $C_2H_5 . OH$ zu erhalten ist, dargestellt. Erst nachdem anfangs der 60er Jahre ihr zugehöriger Alkohol im Fuselöl aufgefunden, und damit der Propylalkohol leicht zugänglich geworden war, gewinnt man sie durch Oxydation von diesem:

$$\underset{\text{Propylalkohol}}{C_3H_8O} + O_2 = \underset{\text{Propionsäure.}}{C_3H_6O_2} + H_2O.$$

Von Jaksch ist ihr Vorkommen im Blute und Harn von Diabetikern constatirt worden, bei denen er in schweren Stadien überhaupt Acetessigsäure,

Oxybuttersäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure nachgewiesen hat. Die Propionsäure ist eine stechend riechende Flüssigkeit, die noch bei - 50° flüssig bleiben soll, und bei 141° siedet.

Buttersäure. Die normale Buttersäure $C_4H_8O_2$ oder $CH_3-CH_2-CH_2-COOH$ ist zuerst aus der Butter isolirt worden, in der sie an Glycerin gebunden etwa zu einem Proc. vorkommt. Später ist sie vielfach im pflanzlichen und thierischen Organismus gefunden worden. Auch hat sich gezeigt, dass sie sich bei der Fäulnis und Gährung namentlich alkalischer Flüssigkeiten reichlich bildet, welcher Weg der bequemste für ihre Darstellung in grösseren Mengen ist. Sie ist eine bei 163° siedende Flüssigkeit von essigsäureähnlichem Geruch, der beim Verdünnen der Säure in einen widerlichen Schweissgeruch übergeht.

Ihr Kalksalz ist dadurch ausgezeichnet, dass es in kaltem Wasser weit löslicher als in heissem ist, so dass man es durch Aufkochen seiner kaltgesättigten Lösung in Krystallen erhält. Ihr Aethylester $C_4H_7O_2 . C_2H_5$ zeichnet sich durch einen angenehmen, an Ananas erinnernden Geruch aus.

Die Isobuttersäure $C_4H_8O_2$ oder $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C<\begin{matrix}H\\COOH\end{matrix}$ findet sich auch in Naturproducten, wie dem Johannisbrot, dem Römischkümmelöl, und ist auch in den menschlichen Faeces nachgewiesen. Synthetisch ist sie aus Isopropylcyanid dargestellt worden. Ausserdem ist sie aus dem Acetessigester $CH_3 . CO . CH_2 . COO . C_2H_5$ erhalten worden, mit Hilfe dessen, was hier besonders hervorgehoben sei, alle homologen Fettsäuren aufgebaut werden können.

Ihr Kalksalz ist in kaltem Wasser weit schwerer als in heissem löslich.

Sie ist eine nicht so unangenehm wie die Buttersäure riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 156°.

Valeriansäure. Die normale Valeriansäure $C_5H_{10}O_2$ oder $CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . COOH$ findet sich im Holzessig und ist synthetisch nach mehreren Methoden dargestellt. Sie ist eine der Buttersäure ähnliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 186°.

Die Isovaleriansäure $C_5H_{10}O_2$ oder $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C<\begin{matrix}H\\CH_2 . COOH\end{matrix}$ ist in der Valeriana officinalis, Angelica Archangelica sowie in den Beeren von Viburnum opulus und endlich im Fischthran aufgefunden worden. Die officinelle Valeriansäure wird entweder so bereitet, dass man die Baldrianwurzel mit Wasser nach Zugabe von etwas Phosphorsäure destillirt, und aus dem auf dem Destillat schwimmenden Oel, dem Baldrianöl, die Säure mit Soda extrahirt, worauf man sie aus dem Sodasalz durch erneute Destillation mit Schwefelsäure frei macht; oder man oxydirt Fuselöl mit Kaliumpyrochromat und gewinnt sie aus den so erhaltenen Oxydationsproducten. Sie ist eine nach Baldrian und faulem Käse riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 176°.

Die beiden weiteren möglichen isomeren Valeriansäuren sind synthetisch dargestellt.

Die acht der Theorie nach möglichen **Capronsäuren** $C_6H_{12}O_2$ sind alle bereits bekannt. Normale Capronsäure bildet sich vielfach bei Gährungen und ist auch synthetisch dargestellt worden. Die als Isobutylessigsäure $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C<\begin{matrix}H\\CH_2-CH_2-COOH\end{matrix}$ zu bezeichnende Capronsäure findet sich in der Kuh- und Cocosnussbutter. Ihren Namen, der sich dann auf die Isomeren übertrug, hat sie von ihrem Bocksgeruch erhalten. Sie ist eine bei 200° siedende Flüssigkeit.

Von **Heptylsäuren**, denen also die Summenformel $C_7H_{14}O_2$ zukommt, sind 17 möglich und 9 bereits dargestellt.

Eine **Caprylsäure** $C_8H_{16}O_2$, und zwar die normale, also $CH_3 . (CH_2)_6 . COOH$ findet sich an Glycerin gebunden in der Kuhbutter, im Limburger Käse, und ist am bequemsten aus der leicht zugänglichen Cocosbutter zu gewinnen, die man jetzt durch Auspressen von Coprah (getrocknetes Fruchtfleisch der Cocosnüsse) in grösstem Maasstabe für die Seifenfabrication darstellt. Sie bildet bei + 16·5 schmeckende Krystalle, und siedet unzersetzt bei 236°. Zur Zeit sind noch 5 weitere Isomere von ihr bekannt.

Die **Pelargonsäure** $C_9H_{18}O_2$ ist das nächste Homologe der Caprylsäure, also $CH_3.(CH_2)_7.COOH$. Sie ist zuerst aus dem flüchtigen Oel von Pelargonium roseum erhalten worden, schmilzt bei 12·5 und siedet bei 253°. Noch zwei ihrer Isomeren sind dargestellt.

Die **Caprinsäure** $C_{10}H_{20}O_2$ findet sich in der Kuhbutter und dem Limburger Käse, sie schmilzt bei 31° und siedet bei 269°. Isomere von ihr sind bisher nicht dargestellt.

Eine von den drei bisher bekannten **Undecylsäuren** $C_{11}H_{22}O_2$ ist die **Umbellulsäure** aus deren Glycerinverbindung das Fett von Umbellularia californica hauptsächlich besteht.

Die **Laurinsäure** $C_{12}H_{24}O_2$ findet sich im Lorbeerfett, namentlich aber im Fett der Früchte von Cylicodaphne sebifera, das zu 85 Proc. aus Laurinsaurem Glycerin besteht. Sie schmilzt bei 43·6° und ist nicht mehr unzersetzt flüchtig. Ihre Reinigung durch Destillation muss deshalb im luftverdünnten Raume ausgeführt werden und siedet sie unter einem Druck von 100 *mm* bei 225°. Eine Säure von der Formel $C_{13}H_{26}O_2$ ist bisher nur synthetisch dargestellt.

Die **Myristinsäure** $C_{14}H_{28}O_2$ findet sich an Glycerin gebunden reichlich in der Muskatbutter von Myristica moschata, im Walrat und in Spuren in der Rindergalle, sowie in einigen pflanzlichen Fetten. Schmelzpunkt 53·8°. Sie siedet unter einem Druck von 15 *mm* bei 197°.

Die **Palmitinsäure** $C_{16}H_{32}O_2$ trifft man ganz allgemein in den Fetten des Thier- und Pflanzenreiches. Ihre Glycerinverbindung repräsentirt mit der der Stearinsäure zusammen den Hauptbestandtheil der festen Fette. An Cetylalkohol gebunden bildet sie der Hauptmasse nach den Walrat, und mit dem Myricylalkohol zusammengetreten, findet sie sich im Bienenwachs. Da Olivenöl fast ganz aus ihrem Glycerid und dem der Oelsäure besteht, ist dieses ein bequemes Ausgangsmaterial für ihre Darstellung.

Auch lässt sich Oelsäure durch Schmelzen mit Aetzkali in sie überführen:

$$C_{17}H_{33}.COOH + 2\,KOH = C_{15}H_{31}.COOK + CH_3.COOK + H_2$$

Oelsäure + Aetzkali Palmitinsaures Kalium + essigsaures Kalium + Wasserstoff,

was auch im Grossen zur Verwerthung der Oelsäure für die Kerzenindustrie ausgeführt wird. Die Palmitinsäure schmilzt bei 62° und siedet unter einem Druck von 15 *mm* unzersetzt bei 215°.

Die Säure $C_{17}H_{34}O_2$ heisst **Margarinsäure**. Sie findet sich im Leichenwachs und ist auch synthetisch dargestellt. Ursprünglich hatte man irrthümlich ein Gemisch von Palmitinsäure und Stearinsäure für einheitlich angesehen, dessen Analyse zu dieser Formel stimmt, und da dieses nach Art von Perlen auskrystallisirt, ihm seinen Namen beigelegt, der, nachdem die Chemie ihn für diese Verbindung im alten Sinne gestrichen hat, wiederum in der Bezeichnung Margarine für Kunstbutter dann aller Welt geläufig geworden ist.

Die **Stearinsäure** $C_{18}H_{36}O_2$ bildet also in Form ihrer Glycerinverbindung mit einen Hauptbestandtheil der Fette. Die thierischen Fette sind zumeist ein Gemisch von stearinsaurem, palmitinsaurem und ölsaurem Glycerin. Verseift man sie und scheidet aus der Seife mittelst einer stärkeren Säure die freien organischen Säuren aus, so bilden sie eine harte, von Oelsäure durchtränkte Masse, aus welcher diese durch Pressen entfernt wird. Der Presskuchen wird sodann mit etwa 10 Proc. Paraffin zusammengeschmolzen zu Stearinkerzen verarbeitet. Der Paraffinzusatz hindert das Krystallisiren der Säuren beim Erstarren, welches das gleichmässige Weiss der Kerzen mit Streifungen versehen erscheinen lassen würde.

Die weiteren homologen Säuren dieser Reihe, die wenig Interesse bieten, wollen wir nicht aufzählen, sondern nur noch erwähnen, dass die Dicetylessigsäure $C_{34}H_{68}O_2$ oder $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_{16}H_{33}}{C_{16}H_{33}}{>}C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{COOH}$ das bisher dargestellte höchstmolekulare Glied dieser Reihe ist.

LASSAR-COHN.

Fluor, F oder Fl = 19, ist ein Element, das sich in verschiedenen Mineralien, vor Allem im Flussspath oder Calciumfluorid, $CaFl_2$, sowie auch im Kryolith, oder Aluminiumnatriumfluorid, $AlFl_3 . 3NaFl$ vorfindet. Fluor ist ferner ein steter Bestandtheil der Knochen und der Zähne, in diesen mit Calcium verbunden, und es ist endlich auch in Spuren im Blute, in der Milch und im Harn nachgewiesen worden.

Da das Fluor sich durch eine ausserordentlich grosse Verbindungsfähigkeit mit allen Elementen auszeichnet, so gelingt es nur durch Elektrolyse von wasserfreier sehr stark abgekühlter Fluorwasserstoffsäure in einem Platinrohr, das freie Element abzuscheiden (MOISSAN, 1886). In freiem Zustande ist das Fluor ein schwach gelbgrünes Gas, dessen Verflüssigung bisher nicht gelungen ist.

Die wichtigste Verbindung des Fluors ist die Fluorwasserstoffsäure oder Flusssäure, HFl. Sie entsteht, wenn man concentrirte Schwefelsäure

auf irgend ein Fluormetall z. B. Flussspath, einwirken lässt, als ein stark ätzendes Gas, das zu einer farblosen, an der Luft stark rauchenden, bei 19° siedenden Flüssigkeit verdichtet werden kann. Die Flusssäure greift, auch in wässeriger Lösung, alle Metalle, mit Ausnahme von Blei, Gold und Platin, sowie auch Glas stark an, und muss daher am besten in Kautschukgefässen aufbewahrt werden. Man erkennt die Flusssäure an der starken ätzenden Wirkung, die sie auf Glas ausübt. Dabei verfährt man folgendermassen.

Der auf einen Gehalt an Fluor zu prüfende Körper wird in feingepulvertem Zustande in einem Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, und der Tiegel mit einem blanken Uhrglase bedeckt, das man auch theilweise mit einer schützenden Decke von Paraffin oder Wachs überziehen kann. Nach mehrstündigem Stehen, schneller bei gelindem Erwärmen des Tiegels, zeigt sich dann das Uhrglas durch das entwichene Fluorwasserstoffgas deutlich getrübt.

Diese Eigenschaft der Flusssäure benützt man auch in der Praxis zum Aetzen des Glases.

In der Medicin wurden Fluorverbindungen wegen ihrer antiseptischen Wirkung zur Anwendung empfohlen, insbesondere verdünnte Fluorwasserstoffsäure und die Dämpfe derselben zu Inhalationen bei beginnender Tuberculose, ferner Fluornatrium NaFl, als Antisepticum. Ein anderes Fluorderivat, das sogenannte Fluoroform, $CHFl_3$, wurde als Anästheticum empfohlen.*)

K. V. BUCHKA.

Galle. In älterer Zeit schrieb man bekanntlich der Galle eine grosse Bedeutung für den Thierkörper zu, und ältere Physiologen, wie A. v. HALLER, sahen schon in dem Umstande, dass die Galle ins Duodenum und nicht ins Rectum sich ergiesst, einen Beweis dafür, dass die Galle nicht eine Lösung von Auswurfstoffen allein, ohne weitere Bedeutung, sei. Im Laufe der Zeit haben diese Ansichten indessen eine wesentliche Umgestaltung erfahren. Die von vielen Forschern an Gallenfisteln bei Thieren und Menschen gemachten Beobachtungen haben nämlich unzweifelhaft gezeigt, dass bei passend gewählter Ernährung die Galle ohne Schaden vollständig nach aussen abfliessen kann. Bezüglich der physiologischen Bedeutung der Galle, namentlich ihrer Aufgabe in dem Darmcanale, ist man zwar heutigen Tages lange nicht im klaren; wenn man aber auch zugibt, dass die Galle einen unverkennbaren Einfluss auf die Resorption der Fette ausüben kann, so wird sie jedoch nunmehr allgemein in erster Linie nur als eine Lösung von gewissen, zur Ausscheidung gelangenden Stoffwechselproducten betrachtet.

Absonderung der Galle. Die Absonderung ist hauptsächlich an Hunden nach dem Anlegen von Gallenfisteln — eine zuerst von SCHWANN im Jahre 1844 ausgeführte Operation — studirt worden. Die Secretion geht continuirlich aber mit sehr wechselnder Intensität vor sich. Ein directer Einfluss der von aussen an die Leber tretenden Nerven auf die secernirenden Zellen ist nicht sicher erwiesen, wogegen in indirecter Weise, durch vasomotorische Einflüsse, die Gallenabsonderung unzweifelhaft von dem Nervensysteme beeinflusst werden kann. Der Absonderungsdruck ist zwar höher als der Blutdruck in der Portalvene, aber er ist doch so niedrig, dass schon ein sehr unbedeutendes Hindernis in dem Ausführungsgange eine Stagnation und Resorption der Galle herbeiführen kann (Resorptionsicterus). In diesem Falle geschieht die Resorption durch die Lymphgefässe, und die Gallenbestandtheile werden mit dem Lymphstrome dem Blute zugeführt.

Die Grösse der Absonderung schwankt sehr, nicht nur bei verschiedenen Thierarten sondern auch bei demselben Individuum bei verschiedenen Gelegenheiten. Bei Hunden hat man also Schwankungen bei verschiedenen Individuen von 2·9—36·4 *g* Galle pro Kilo Thier und

*) Vergl. hierüber Bd. Pharmakologie S. 379.

24 Stunden beobachtet. Ueber die Grösse der Absonderung beim Menschen finden sich nur spärliche und unsichere Angaben. RANKE fand nach einer allerdings nicht einwurfsfreien Methode pro Kilo und 24 Stunden 14 *g* Galle mit 0·44 *g* festen Stoffen. Von anderen Forschern sind in einzelnen Fällen eine Absonderung von sogar 800 bis gegen 1000 *ccm* Galle im Laufe von 24 Stunden beobachtet worden; aber diese Beobachtungen können für die Grösse der normalen Secretion beim Menschen nicht massgebend sein, indem es sich nämlich hier um pathologische Fälle gehandelt hat, in welchen die abgesonderte Galle nicht als normale Lebergalle angesehen werden kann.

Beim Hungern nimmt die Absonderung ab. Nach Aufnahme von Nahrung steigt sie wieder an, und nach den Beobachtungen vieler Forscher zeigt die Curve der Absonderungsgeschwindigkeit zwei Maxima, das erste um die 3. bis 5., das zweite um die 13. bis 15. Stunde. Reichliche Eiweissnahrung steigert die Absonderung. Ueber die Einwirkung verschiedener Nährstoffe, namentlich des Fettes, auf die Gallenabsonderung sind die Angaben unsicher oder widersprechend. Während die allermeisten Forscher keine Steigerung sondern eher eine Verminderung der Gallenabsonderung nach Fettfütterung beobachtet haben, sollen die Fette dagegen nach ROSENBERG die Gallenabsonderung stärker als irgend ein anderer Nährstoff anregen. Besonders das Olivenöl soll nach ihm ein sehr kräftiges Cholagogum sein, eine Angabe, deren Richtigkeit indessen von anderen Forschern geläugnet wird.

Dass die Galle selbst, nachdem sie im Darmcanale resorbirt worden ist, als ein wahres Cholagogum wirkt, scheint nunmehr sicher festgestellt zu sein. In wie weit es aber unter den Arzneimitteln besondere Cholagoga gebe, ist dagegen eine noch offene Frage. Die Untersuchungen der verschiedenen Forscher auf diesem Gebiete sind nämlich leider untereinander so widersprechend, dass es nicht möglich ist, sichere Schlüsse zu ziehen. Man dürfte doch indessen wohl kaum fehlgehen, wenn man behauptet, dass eine cholagoge Wirkung bisher für keines der in Rede stehenden Mittel sicher und unzweifelhaft bewiesen worden ist.

Allgemeines Verhalten der Galle. Die Blasengalle ist ein Gemenge von dem Secrete der Leberzellen und dem von Drüsen der Gallengänge und der Blasenschleimhaut abgesonderten sogenannten Schleime. Dieser Schleim besteht in der Rindergalle hauptsächlich aus einem mucinähnlichen Nucleoalbumin mit nur wenig echtem Mucin; die Menschengalle enthält jedoch oft recht viel echtes Mucin. In der Siedehitze gerinnbare Proteïnstoffe enthält die Galle nicht, und deshalb gerinnt sie auch nicht beim Sieden. In der Blase kann eine Resorption von Gallenwasser stattfinden und gleichzeitig kann auch eine Beimengung von Schleim, Zellen und Pigmentkalk geschehen. In Folge hiervon ist die Blasengalle auch, der Lebergalle gegenüber, gewöhnlich mehr reich an Schleim und festen Stoffen überhaupt und mehr trübe.

Das specifische Gewicht der Blasengalle schwankt bedeutend, beim Menschen zwischen 1·010—1·040. Die Reaction ist alkalisch oder fast neutral. Die Farbe der Lebergalle ist beim Menschen goldgelb bis bräunlich gelb; die frische Blasengalle hat oft eine ähnliche aber dunklere Farbe, kann aber auch grün sein. Die gewönliche Leichengalle hat eine wechselnde Farbe. Bei verschiedenen Thierarten hat die Galle eine verschiedene, goldgelbe, gelbbraune, braungrüne, grasgrüne oder blaugrüne Farbe. Bei einigen Thieren hat die Galle auch einen besonderen Geruch, die der Rinder hat einen Geruch nach Moschus. Der Geschmack ist beim Menschen und den meisten Thieren stark bitter mit süsslichem Nebengeschmack, bei einzelnen Thierarten rein bitter. Die Bestandtheile sind, ausser dem oben genannten Schleime, Gallensäuren, an Alkalien gebunden, Gallenfarbstoffe, Cholesterin, Lecithin, Neutralfette und Seifen, Harnstoff und Mineralstoffe. Als specifische Bestandtheile können nur die Gallensäuren und die Gallenfarbstoffe angesehen werden.

Gallensaure Alkalien. Alle Gallensäuren, die in den Gallen der verschiedenen Thiere vorkommen, sind gepaarte Säuren, von denen es mindestens drei verschiedene Hauptgruppen gibt. Die bisher am besten bekannten Gallensäuren gehören indessen entweder der Glykochol- oder der Taurocholsäuregruppe an. Diesen zwei Gruppen gemeinsam ist eine stickstofffreie Gallensäure, die Cholalsäure, welche in der ersten Gruppe mit der schwefelfreien Amidosäure Glykokoll und in der zweiten Gruppe mit der schwefelhaltigen Amidosäure Taurin gepaart ist. Hieraus folgt, dass alle Glykocholsäuren schwefelfrei, alle Taurocholsäuren dagegen schwefelhaltig sind. Dass

es mehrere Glykochol- und mehrere Taurocholsäuren gibt, liegt daran, dass es mehrere Cholalsäuren gibt, die mit Glykokoll, bezw. Taurin verschiedene gepaarte Säuren bilden. Ihrer Zusammensetzung entsprechend können die nun in Rede stehenden Gallensäuren auch in Cholalsäure einerseits und Glykokoll oder Taurin ardererseits gespaltet werden.

Eine dritte Gruppe von Gallensäuren, auf die indessen hier nicht weiter eingegangen werden kann, ist ebenfalls reich an Schwefel wie die Taurocholsäuren, liefert aber bei der Zersetzung nicht Taurin sondern Schwefelsäure. Diese Gruppe ist vom Verfasser bei Haifischen gefunden worden.

In der Galle kommen die Gallensäuren als Alkalisalze, und zwar in den meisten Fällen als Natriumsalze, vor. Diese gallensauren Alkalien sind löslich in Wasser und in Alkohol, aber unlöslich in Aether. Die alkoholische Lösung wird deshalb von Aether gefällt, und der Niederschlag kann sich nach einiger Zeit in Ballen von feinen Krystallnadeln umwandeln (PLATTNERS krystallisirte Galle). Concentrirte Schwefelsäure löst die Gallensäuren bei Zimmertemperatur zu einer rothgelben Flüssigkeit mit prachtvoll grüner Fluorescenz.

Erwärmt man in einer Porzellanschale ein wenig einer Lösung von gallensauren Alkalien mit concentrirter Schwefelsäure unter Achtgeben darauf, dass die Temperatur nicht höher als auf 60—70° C. steigt, und fügt dann unter Umrühren vorsichtig und tropfenweise eine 10 procentige Rohrzuckerlösung hinzu, so erhält man eine prachtvoll kirschrothe Flüssigkeit (PETTENKOFER's Gallensäureprobe). Die Reaction beruht wesentlich darauf, dass aus dem Zucker Furfurol gebildet wird, welches mit den Gallensäuren die Färbung hervorruft, und man kann deshalb auch die Probe mit einer alkoholischen Lösung der Gallensäuren, einer sehr verdünnten Furfurollösung und concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur — nöthigenfalls unter Abkühlung — ausführen. Ausser den Gallensäuren können auch viele andere Stoffe wie Eiweiss, Oelsäure u. a., eine ähnliche Reaction geben, und in zweifelhaften Fällen ist es deshalb auch nöthig die rothe Flüssigkeit mit dem Spektroskope zu untersuchen. Die von Gallensäuren herrührende Flüssigkeit zeigt in dem Spektrum zwei Absorptionsstreifen, den einen bei F und den anderen zwischen D und E, neben E.

Glykocholsäure. Die in der Menschen- und Rindergalle vorkommende, am meisten studirte Glykocholsäure hat die Zusammensetzung $C_{26}H_{43}NO_6$. In der Schweinegalle findet sich eine andere Glykocholsäure, die Hyoglykocholsäure, $C_{27}H_{43}NO_5$. Auch die Galle der Nager scheint eine andere Glykocholsäure zu enthalten. In der Galle der Fleischfresser soll die Glykocholsäure ganz oder fast ganz fehlen.

Die gewöhnliche Glykocholsäure krystallisirt leicht in feinen Nadeln oder Prismen. Sie löst sich schwer in Wasser, leicht in starkem Alkohol und sehr schwer in Aether. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser löslich. Die Salze der schweren Metalle sind darin meistens unlöslich oder sehr schwer löslich. Die Lösung der Alkalisalze in Wasser wird von einer verdünnten Mineralsäure und von Bleizuckerlösung leicht gefällt. Man erhält deshalb auch die Säure leicht rein, wenn die entfärbte Galle mit Bleizucker gefällt wird. Den Niederschlag zersetzt man mit Natriumcarbonat, scheidet die Säure mit einer Mineralsäure aus und krystallisirt sie aus siedendem Wasser um oder aus Alkohol durch Zusatz von Aether.

Taurocholsäure. Die gewöhnliche, in der Galle von Menschen und Fleischfressern vorkommende Taurocholsäure hat die Formel $C_{26}H_{45}NSO_7$. In der Gänsegalle kommt eine besondere Säure, die Chenotaurocholsäure, $C_{29}H_{49}NSO_6$, vor.

Die gewöhnliche Taurocholsäure kann in feinen Nadeln krystallisiren. Sie ist äusserst leicht löslich in Wasser und sie kann ihrerseits auch die schwer lösliche Glykocholsäure in Lösung halten. Sie ist ebenfalls leicht lös-

lich in Alkohol aber unlöslich in Aether. Die Salze sind im Allgemeinen leicht löslich in Wasser und ihre Lösungen werden deshalb auch im Allgemeinen nicht von Metallsalzen gefällt. Bleiessig oder, noch besser, Bleiessig und Ammoniak erzeugen indessen einen in siedendem Alkohol löslichen Niederschlag. Zur Reindarstellung der Säure verfährt man deshalb auch am besten in der Weise, dass man entfärbte, krystallisirte Hundegalle in Wasser löst und mit Bleiessig fällt. Der Niederschlag wird in siedendem Alkohol gelöst, das Filtrat mit H_2S zersetzt, das neue, alkoholische Filtrat genügend concentrirt und mit überschüssigem Aether versetzt.

Cholalsäure oder Cholsäure. Die Zusammensetzung der gewöhnlichen, bei der Zersetzung von Menschen- oder Rindergalle erhaltenen Cholalsäure ist noch nicht ganz sicher festgestellt. Nach den meisten Forschern hat sie indessen die Zusammensetzung $C_{24}H_{40}O_5$. Sie scheint ferner eine einbasische Alkoholsäure mit einer secundären und zwei primären Alkoholgruppen zu sein, und ihre Formel kann deshalb auch $C_{20}H_{31}\begin{cases}CHOH\\(CH_2OH)_2\\COOH\end{cases}$ geschrieben werden. Bei gelinder Oxydation gehen die zwei primären Alkoholgruppen in Aldehydgruppen und die secundäre Alkoholgruppe in eine Ketongruppe über, und es entsteht die einbasische Dehydrocholalsäure $C_{20}H_{31}\begin{cases}CO\\(COH)_2\\COOH\end{cases}$. Bei fortgesetzter Oxydation wird in dem Kerne eine neue Ketongruppe gebildet und die zwei Aldehydgruppen gehen in Carboxylgruppen über. Es entsteht so die dreibasische Biliansäure $C_{19}H_{31}\begin{cases}(CO)_2\\(COOH)_3\end{cases}$. Ueber die Natur des Kernes, ob er der aromatischen Gruppe angehört oder nicht, ist noch nichts Sicheres bekannt.

Die Cholalsäure ist eine in Alkohol ziemlich leicht, in Wasser oder Aether sehr schwer lösliche Säure von süsslich bitterem Geschmack. Sie krystallisirt leicht im reinen Zustande und wird aus Alkohol in grossen rhombischen Tetraëdern oder Octaëdern mit 1 Molekül Krystallalkohol erhalten. Die Alkalisalze sind leicht löslich in Wasser, weniger leicht in Alkohol. Durch concentrirte Alkalilauge oder Alkalicarbonatlösung können sie aus der wässerigen Lösung als eine ölige, beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse ausgeschieden werden. Die specifische Drehung des Natriumsalzes ist: $(\alpha)D = + 31{\cdot}4^\circ$. Das Baryumsalz ist ziemlich schwer löslich in kaltem, etwas leichter löslich in warmem Wasser. Das Bleisalz ist unlöslich in Wasser. In warmem Alkohol ist sowohl das Baryum- wie das Bleisalz löslich.

Zur Darstellung der Cholalsäure kocht man die Galle 24—36 Stunden mit überschüssigem Barythydrat. Das beim Erkalten sich ausscheidende Baryumcholat wird mehrmals aus siedendem Wasser umkrystallisirt und darauf mit Salzsäure zersetzt. Die freie Cholalsäure wird aus Alkohol oder Methylalkohol umkrystallisirt.

Anhydride der Cholalsäure. Beim Sieden mit Säuren, bei der Fäulnis im Darme und beim Erhitzen verliert die Cholalsäure Wasser und geht in eine amorphe, in Wasser und Alkalien unlösliche Substanz, das sogenannte Dyslysin, $C_{24}H_{36}O_3$, über. Als eine Zwischenstufe kann man hierbei die sogenannte Choloïdinsäure, $C_{24}H_{38}O_4$, erhalten, von der man noch nicht sicher weiss, ob sie ein erstes Anhydrid oder nur ein Gemenge von Cholalsäure und Dyslysin ist.

In dem Obigen ist es wiederholt bemerkt worden, dass es mehrere sowohl Glycochol- wie Taurocholsäuren gibt; und es wurde ebenfalls bemerkt, dass der Grund hierzu darin liegt, dass es mehrere Cholalsäuren gibt. Solche besondere Cholalsäuren finden sich z. B. in der Schweine- und Gänsegalle wie auch in der Galle der Nager. Auch in der Rindergalle kommt ausser der gewöhnlichen eine besondere, von LATSCHINOFF Choleïnsäure,

$C_{25}H_{42}O_4$, genannte Cholalsäure vor. In ähnlicher Weise verhält sich auch die Menschengalle. Dieselbe enthält nämlich neben gewöhnlicher Cholalsäure und Choleïnsäure Fellinsäure, $C_{23}H_{40}O_4$, eine in Wasser unlösliche krystallisirende Säure, deren Baryum- und Magnesiumsalze sehr schwer löslich sind.

Die Cholalsäuren kommen, wie gesagt, nicht als solche sondern nur als gepaarte Säuren in den Gallen vor. Beim Sieden mit verdünnten Mineralsäuren, am besten Chlorwasserstoffsäure, erhält man deshalb auch aus den Gallen ausser den Cholalsäuren, beziehungsweise deren Anhydriden, Glykokoll oder Taurin oder beide.

Glykokoll, auch Glycin oder Leimzucker genannt, ist Amidoessigsäure $C_2H_5NO_2$ oder $NH_2 . CH_2 . COOH$. Es ist in den Muskeln von Pecten irradinus gefunden worden. Es entsteht ferner als Zersetzungsproduct gewisser Proteïnstoffe — besonders des Leimes — wie auch der Hippursäure und Glykocholsäure beim Sieden mit Säuren.

Es ist eine schön krystallisirende, farblose Substanz, die in kaltem Wasser leicht, mit süssem Geschmack, löslich ist. In Alkohol und Aether ist das Glykokoll unlöslich, wogegen die Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure in Alkohol löslich ist. Eine siedend heisse Lösung von Glykokoll löst frisch gefälltes Kupferoxydhydrat zu einer schön blauen Flüssigkeit, aus welcher, wenn sie genügend concentrirt ist, beim Erkalten dunkelblaue Nadeln auskrystallisiren. (Vergl. Amidosäuren).

Taurin. Dieser Stoff, welcher Amidoäthansulfonsäure, $C_2H_7NSO_3$ oder $NH_2 . C_2H_4 . SO_3H$, ist, entsteht bei der Spaltung der Taurocholsäure und kann deshalb auch in geringer Menge in dem Darminhalte vorkommen. Es ist ferner in Lungen und Nieren von Rindern und im Blute und den Muskeln kaltblütiger Thiere gefunden worden.

Das Taurin krystallisirt in farblosen, oft sehr grossen, 4—6-seitigen Prismen. Es löst sich ziemlich leicht in kaltem, besser in warmem Wasser. In Aether ist es unlöslich. In kaltem Weingeist löst es sich wenig, leichter in warmem. Es verbindet sich mit Metalloxyden; von diesen Verbindungen ist diejenige mit Quecksilberoxyd die wichtigste. Man erkennt das Taurin an der Krystallform und dem Gehalte an Schwefel, welches durch Schmelzen mit Salpeter und Soda nachgewiesen wird.

Glykokoll stellt man am einfachsten aus Hippursäure durch Sieden mit verdünnter Mineralsäure dar. Das Taurin stellt man nach demselben Principe aus Galle durch Sieden mit Salzsäure dar, wobei es am besten ist, — wenn sowohl Glykochol- wie Taurocholsäure vorhanden sind — nach dem Abscheiden der Cholalsäureanhydride das Filtrat einzutrocknen und mit Alkohol das darin lösliche salzsaure Glykokoll von dem unlöslichen Taurin zu trennen.

Gallenfarbstoffe. Man kann zwischen physiologischen, in normaler Galle vorkommenden, und pathologischen, in Gallensteinen oder Leichengalle vorkommenden Gallenfarbstoffen unterscheiden. Die wichtigsten physiologischen Gallenfarbstoffe sind Bilirubin, Biliverdin und ein in der Menschengalle oft vorkommender, urobilinähnlicher Farbstoff. Die wichtigsten in Gallensteinen gefundenen Farbstoffe sind ausser Bilirubin (und Biliverdin) Bilifuscin, Biliprasin, Bilicyanin, Bilihumin und Choletelin. Diese pathologischen Farbstoffe sind indessen noch so wenig studirt, dass es nicht nöthig sein dürfte, hier des Näheren auf sie einzugehen. Dasselbe gilt von dem Gallenurobilin, welches dem Harnurobilin nahe verwandt zu sein scheint, wie auch von den in der Galle einzelner Thierarten gefundenen Farbstoffen. Es bleiben also für eine etwas ausführlichere Besprechung nur das Bilirubin und das Biliverdin übrig.

Bilirubin. Dieser Farbstoff ist es, welcher bei Fleischfressern und Menschen die schöne goldgelbe oder gelbrothe Farbe der normalen Leber- und Blasengalle bedingt und welcher die Gelbfärbung der Haut und der Gewebe

bei Icterus hervorruft. Besonders reichlich kommt es in Gallensteinen, insbesondere in Steinen von Rindern, als Bilirubinkalk vor.

Das Bilirubin scheint die Zusammensetzung $C_{16}H_{18}N_2O_3$ zu haben und ist demnach dem Hämatoporphyrin isomer. Von Wasserstoff in statu nascendi wird es in Hydrobilirubin übergeführt, welches nach einigen Forschern mit dem Harnurobilin identisch sein soll und dem letzteren jedenfalls nahe verwandt ist. Durch Oxydation geht es leicht zuerst in Biliverdin und dann in andere Farbstoffe über.

Das Bilirubin kommt theils amorph, von dem Aussehen des amorphen Schwefelantimons, und theils krystallisirt von der Farbe der krystallisirten Chromsäure vor. Die Krystalle, welche besonders leicht bei dem freiwilligen Verdunsten einer Lösung des Farbstoffes in Chloroform erhalten werden, stellen rothgelbe, rhombische Tafeln mit abgerundeten stumpfen Winkeln dar.

Das Bilirubin löst sich leicht in Chloroform und ziemlich leicht in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Von Alkohol wird es nur wenig, von Aether noch weniger gelöst und in Wasser ist es unlöslich. Die Lösungen sind schön gelb oder gelbroth gefärbt und zeigen keinen Absorptionsstreifen. Die Verbindungen mit Alkalien sind löslich in Wasser aber unlöslich in Chloroform. Die alkalische Lösung geht an der Luft bald in eine Biliverdinlösung über. Die Verbindungen des Bilirubins mit Erdalkalien und Metalloxyden sind in Wasser unlöslich.

Ueberschichtet man in einem Reagensglase Salpetersäure, die von salpetriger Säure schwach gelb gefärbt ist, mit einer Lösung von Bilirubinalkali, so erhält man an der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten eine Reihe von farbigen Schichten, welche von oben nach unten gerechnet grün, blau, violett, roth und rothgelb sind. Diese Reaction, welche von einer stufenweisen Oxydation herrührt, nennt man die GMELIN'sche Probe. Von den hierbei auftretenden Farbstoffen bezeichnet man den grünen als Biliverdin, den blauen als Bilicyanin oder Cholecyanin und das rothgelbe Endproduct der Oxydation als Choletelin.

Wird das Bilirubin mit Kalkmilch als Bilirubinkalk niedergeschlagen und der ausgewaschene Niederschlag in einem Probirröhrchen mit schwefelsäurehaltigem Alkohol gekocht, so resultirt eine schön grüne Lösung (HUPPERT's Reaction). Eine andere, besonders einfache Reaction auf Bilirubin besteht darin, dass man die neutrale Lösung tropfenweise mit einer concentrirten Lösung von Kaliumferricyanid versetzt, wobei die Flüssigkeit fast sogleich prachtvoll grün wird. Setzt man zu einer Bilirubinlösung $ZnCl_2$ und NH_3, so wird die Farbe rasch olivenbraun und darauf grün und es tritt bald ein dunkler Absorptionsstreifen in Roth auf.

Das Bilirubin stellt man am besten aus Gallensteinen dar. Man erschöpft das Pulver erst mit Aether und dann mit siedendem Wasser, extrahirt darauf mit Salzsäure, wäscht vollständig mit Wasser, trocknet und extrahirt mit siedendem Chloroform. Das beim Erkalten sich ausscheidende Bilirubin befreit man mit Alkohol von anderen Farbstoffen und krystallisirt es wiederholt aus siedendem Chloroform um.

Biliverdin ist ein grüner Farbstoff, welcher in der Galle mehrerer Thiere, oft auch in menschlicher Blasengalle neben dem Bilirubin, ferner in erbrochenem Mageninhalte, in der Placenta der Hündin und oft auch im icterischen Harne vorkommt. Es hat die Zusammensetzung $C_8H_9NO_2$ und entsteht durch Oxydation des Bilirubins. Umgekehrt kann es durch Reduction in Bilirubin zurückverwandelt werden.

Das Biliverdin ist amorph, in trockenem Zustande grünschwarz. Es löst sich leicht in Alkohol oder Eisessig, nicht aber in Chloroform, Aether oder Wasser. Von Alkali wird es mit braungrüner Farbe gelöst; die Lösung wird von löslichen Erdalkalisalzen oder Metallsalzen gefällt. Es gibt die GME-

LIN'sche Reaction mit der blauen Farbe anfangend. Das Biliverdin erhält man am einfachsten durch Stehenlassen einer alkalischen Bilirubinlösung in dünner Schicht, wobei das Bilirubin leicht oxydirt wird.

Quantitative Zusammensetzung der Galle. Die Zusammensetzung der verschiedenen Thiergallen interessirt uns hier weniger. Es ist nur zu bemerken, dass das relative Mengenverhältnis der Glykochol- und der Taurocholsäure in der Galle verschiedener Thierarten bisher durch Bestimmung des Schwefelgehaltes ermittelt wurde, wobei man von der Annahme ausging, dass sämmtlicher Schwefel der organischen Substanz in der Taurocholsäure enthalten war. Da indessen, wenigstens bei gewissen Thieren, wie bei den Haifischen, die Hauptmenge des Schwefels in ätherschwefelsäureähnlicher Bindung vorkommt, dürfte eine Revision der bisherigen Angaben über die relative Menge der zwei Gallensäuren nothwendig sein.

Bezüglich der Menschengalle hat man zwischen der Lebergalle und der Blasengalle zu unterscheiden, und der Unterschied besteht hauptsächlich darin, dass jene bedeutend ärmer an festen Stoffen als diese ist.

In den von FRERICHS und v. GORUP-BESANEZ untersuchten Fällen enthielt die Blasengalle von Hingerichteten oder durch Unglücksfälle Verstorbenen 10·2—17·7% fester Stoffe. Die Lebergalle enthält dagegen nach den Analysen mehrerer Forscher höchstens ein wenig über 2% feste Stoffe, oft nur 1·5% oder sogar darunter. Nach den vom Verfasser ausgeführten Analysen von Lebergalle in 7 Fällen von künstlichen Gallenfisteln, kann indessen die Lebergalle von sonst gesunden, kräftigen Menschen 3 bis gegen 4% feste Stoffe enthalten.

Als Beispiele von der Zusammensetzung der Menschengalle werden hier theils die Analysen von Blasengalle von FRERICHS [1] und von GORUP-BESANEZ [2], und theils vier der vom Verfasser ausgeführten Analysen von Lebergalle mitgetheilt.

Blasengalle.

	1	2
Wasser	86.00—85.92%	82.27—89.81%
Feste Stoffe	14.00—14.08 „	17.73—10.19 „
Gallensaure Alkalien	7.22— 9.14 „	10.79— 5.65 „
Schleim und Farbstoff	2.66— 2.98 „	2.21— 1.45 „
Cholesterin	0.16— 0.26 „	4.73— 3.09 „ (Cholesterin und Fett)
Fett	0.32— 0.92 „	
Anorganische Stoffe	0.65— 0.77 „	1.08— 0.63 „

Lebergalle.

	1	2	3	4
Wasser	97.4800	97.1600	96·4740	97.4600
Feste Stoffe	2.5200	2.8400	3.5260	2.5400
Mucin und Farbstoff	0·5290	0 9100	0.4290	0.5150
Gallensaure Alkalien	0·9310	0·8140	1.8240	0.9040
Taurocholat	0.3034	0.0530	0·2079	0.2180
Glykocholat	0.6276	0.7610	1.6161	0.6860
Fettsäuren aus Seifen	0.1230	0.0240	0.1360	0.1010
Cholesterin	0.0630	0.0960	0.1600	0.1500
Lecithin	0·0220 (Lecithin und Fett)	0.0480	0.0574	0.0650
Fett		0.0806	0.0956	0.0610
Lösliche Salze	0.8070	0.8051	0.6760	0.7250
Unlösliche Salze	0.0250	0.0411	0.0490	0.0210

Die Mineralstoffe bestehen zum grössten Theile aus Chlor und Natrium. Ausserdem kommen kleine Mengen von Kalium, Calcium, Magnesium, Eisen, Schwefelsäure und Phosphorsäure vor. Der Gehalt an Eisen in der Lebergalle wurde vom Verfasser zu 0.0018 bis 0·0044% bestimmt.

Die Lebergalle des Menschen scheint ziemlich oft Schwefel in ätherschwefelsäureähnlicher Bindung zu enthalten; dies war wenigstens in 3 der vom Verfasser untersuchten Lebergallen der Fall. Da die Natur dieser Substanz noch nicht bekannt ist, konnte sie auch nicht quantitativ bestimmt werden, und in den obigen Analysen 2 und 3 ist daher auch die Menge des Glykocholates und Taurocholates insoferne unrichtig, als die unbekannte Menge

der ätherschwefelsäureähnlichen Substanz in dem Taurocholate mit eingerechnet ist. Das Glykocholat ist als Differenz zwischen Taurocholat und Gesammtmenge der gallensauren Alkalien berechnet. Die Menschengalle ist regelmässig arm an Taurocholsäure und reich an Glykocholsäure. Die erstere Säure fehlte sogar gänzlich in einem von O. Jacobsen untersuchten Falle.

Unter den Thieren scheinen die Fleischfresser eine überwiegend oder fast ausschliesslich Taurocholsäure enthaltende Galle zu haben. Dasselbe gilt unter den Pflanzenfressern von Schafen und Ziegen. Die Gallen der Nager und des Schweines enthalten überwiegend oder fast ausschliesslich Glykocholsäure. Bei Rindern ist das Verhältnis zwischen den zwei Säuren sehr wechselnd. Einen bestimmten Einfluss verschiedener Nahrung auf dieses relative Mengenverhältnis hat man nicht nachweisen können.

Chemie der Gallenbereitung. Die Frage, wo im Thierkörper die specifischen Gallenbestandtheile, die Gallensäuren und die Gallenfarbstoffe, entstehen, ist hinsichtlich der Gallensäuren dahin entschieden worden, dass die Gallensäuren ausschliesslich in der Leber entstehen. Dies geht daraus hervor, dass nach Exstirpation der Leber oder nach Ausschaltung derselben aus dem Kreislaufe keine Gallensäuren im Blute nachzuweisen sind, während dies dagegen bei alleiniger Unterbindung des Ductus choledochus der Fall ist.

Dass die Gallenfarbstoffe wenigstens unter Umständen auch in anderen Organen als der Leber entstehen können, folgt daraus, dass man wiederholt Gallenfarbstoff in verschiedenen Geweben nach Blutungen oder nach Injection von Blutfarbstoff gefunden hat. Sieht man aber von diesen abnormen Verhältnissen ab, so dürfte es wohl keinem Zweifel unterliegen, dass die Bildung der Gallenfarbstoffe unter physiologischen Verhältnissen in der Leber geschieht. Nach Unterbindung des Ductus choledochus treten nämlich Gallenfarbstoffe bald im Blute auf, während solche nach Unterbindung aller Gefässe der Leber und zugleich des Gallenganges weder im Blute noch in den Geweben zu finden sind.

Das Material, aus welchem die Gallensäuren gebildet werden, ist nicht sicher bekannt. Dass die zwei Componenten, das Glykokoll und das Taurin, aus Proteïnsubstanzen hervorgehen, ist zwar offenbar; aus welchem Materiale die stickstofffreie Cholalsäure hervorgeht, weiss man aber nicht. Als Muttersubstanz des Gallenfarbstoffes betrachtet man bekanntlich allgemein den Blutfarbstoff. Man findet in der That auch oft in alten Blutextravasaten einen krystallinischen Farbstoff, das Hämatoïdin, welches unzweifelhaft aus dem Blutfarbstoffe hervorgeht und allgemein als mit dem Bilirubin identisch angesehen wird. Unter den anderen Beweisen für die Entstehung des Bilirubins aus Blutfarbstoff ist hier besonders zu nennen die stark vermehrte Bildung von Bilirubin, die dem Auftreten von freiem Hämoglobin in dem Blutplasma folgt. Ein solches Auftreten von Hämoglobin im Plasma findet nicht nur nach Injection von Hämoglobin sondern überhaupt dann statt, wenn durch irgend welche Momente eine Auflösung von Blutkörperchen geschieht. Solche Momente sind, unter anderen, Injection von gallensauren Salzen oder von viel Wasser in das Blut, Inhalationen von Chloroform oder Aether, Vergiftungen mit Arsenwasserstoff, Phosphor, Toluylendiamin und anderen Stoffen, umfangreiche Verbrennungen der Haut u. s. w. In allen diesen Fällen kann eine sehr reichliche Bilirubinbildung stattfinden.

Unter diesen Umständen kann es auch zu einer so reichlichen Absonderung einer dickflüssigen Galle kommen, dass hierdurch ein Hindernis für den Abfluss der Galle entsteht und Icterus auftritt. Dieser Icterus wurde früher als hämatogener Icterus bezeichnet; durch die Untersuchungen von Minkowski, Naunyn, Stadelmann und Afanassiew ist es aber unzweifelhaft bewiesen, dass wenigstens in gewissen Fällen dieser Icterus auch hepatogener Icterus oder sogenannter Resorptionsicterus ist. Das Vor-

kommen eines hämatogenen Icterus überhaupt wird nunmehr auch von vielen Forschern ganz in Abrede gestellt

Bei der Entstehung des Bilirubins aus dem Hämoglobin wird Eisen abgespalten. Dieses Eisen geht nicht in die Galle über sondern scheint in erster Linie als eisenhaltige organische Verbindung von der Leber zurückgehalten zu werden.

Physiologische Bedeutung der Galle. Die in den Gallen verschiedener Thiere gefundenen Spuren eines diastatischen Enzyms, scheinen ohne wesentliche Bedeutung zu sein. Auf die Proteïnsubstanzen übt die Galle keine lösende Wirkung aus. Saure Eiweisslösungen werden dagegen von der Galle gefällt, und der aus Eiweiss und Gallensäuren bestehende Niederschlag reisst hierbei das Pepsin, wenn solches in der Lösung sich vorfand, gleichzeitig mit nieder. Aus diesem Grunde wie auch infolge ihrer Fähigkeit das Aufquellen des Eiweisses in saurer Lösung zu verhindern kann die Galle die künstliche Pepsinverdauung verhindern. Eine solche Wirkung scheint indessen im Leben, wenn die Galle aus dem Darme in den Magen zurückfliesst, nicht zur Geltung zu kommen. Auf die Eiweissverdauung mittelst des Trypsins kann die Galle dagegen eine fördernde Wirkung ausüben.

Von noch grösserer Bedeutung ist indessen die Wirkung der Galle auf die Resorption des Fettes. Es steht nämlich fest, dass bei gehindertem Zufluss der Galle zu dem Darme die Resorption des Fettes viel unvollständiger als sonst geschieht. Die Art und Weise, wie die Galle hierbei wirkt, ist noch nicht hinreichend aufgeklärt worden, und die fördernde Wirkung auf die fettspaltende Fähigkeit des Pankreassaftes, die von der Galle ausgeübt wird, ist keine genügende Erklärung. Bei Ausschluss der Galle vom Darme tritt, wenn die Nahrung nur aus Fleisch und Fett besteht, starke Fäulnis im Darme auf; und man hat aus diesem Grunde der Galle eine antiputride Wirkung zugeschrieben. Hiergegen ist indessen eingewendet worden, dass bei einer aus Fleisch und Kohlehydraten oder aus fettfreiem Fleisch allein bestehenden Nahrung der Ausschluss der Galle keine stärkere Darmfäulnis herbeiführt, und man hat auch wegen dieses Verhaltens die antiputride Wirkung der Galle geläugnet. Die starke Fäulnis bei Ausschluss der Galle in dem erstgenannten Falle erklärt man durch die Annahme, dass die reichlichen Mengen des nicht resorbirten Fettes die Verdauung des Eiweisses verhindern, beziehungsweise eine reichlichere Fäulnis desselben begünstigen. Hinsichtlich dieser Frage sind indessen die Ansichten noch etwas streitig.

Sieht man von der Einwirkung der Galle auf die Resorption des Fettes ab, so übt also diese Flüssigkeit keinen wesentlichen Einfluss auf die Verdauung und Resorption der Nährstoffe aus, und sie wird dementsprechend auch hauptsächlich als ein Exkret betrachtet.

In dem Darmcanale wird die Galle zum Theil zersetzt, und als Zersetzungsproducte findet man in den Exkrementen theils umgewandeltes Pigment und theils kleine Mengen Dyslysin oder Choloïdinsäure. Ein Theil der gallensauren Salze wird indessen in dem Darme resorbirt, mit dem Blute der Leber zugeführt und durch dieses Organ wieder ausgeschieden. Ein Theil der Galle macht also, was zuerst von SCHIFF gezeigt wurde, einen intermediären Kreislauf derart durch, dass er aus dem Darme mit dem Blute zur Leber und von diesem Organe wieder in den Darm zurückbefördert wird.

Pathologische Veränderungen der Galle. Bei Fettdegeneration der Leberzellen hat man bisweilen eine farblose Galle beobachtet, die mit Ausnahme von dem Pigmente alle übrigen Gallenbestandtheile enthielt. Bei amyloïder Degeneration der Leber sind umgekehrt Fälle beobachtet worden, in denen die gallensauren Salze fehlten. Harnstoff, welcher unter normalen Verhältnissen in nur sehr geringer Menge vorkommt, hat man in vermehrter

Menge bei Urämie und Cholera gefunden. Eiweiss, Hämoglobin und pseudomucinobulielle Stoffe sind in einzelnen Fällen beobachtet worden. Uebrigens gehen viele fremde Stoffe in die Galle über. O. HAMMARSTEN.

Gase (und Gasometrie). Gase sind luftförmige Körper, die nur bei niederer Temperatur und unter starkem Druck zu Flüssigkeiten verdichtet werden können. Sie entstehen auf verschiedene Weise und zwar entweder beim Erhitzen mancher Körper (Sauerstoff beim Erhitzen von Quecksilberoxyd); oder bei der Einwirkung von Wasser auf manche Metalle (Wasserstoff bei der Einwirkung von Wasser auf metallisches Natrium); oder beim Zusammentreffen von Säuren mit manchen Metallen oder Salzen (Wasserstoff beim Auflösen vou metallischem Zink in Schwefelsäure, Kohlensäureanhydrid beim Behandeln von kohlensauren Salzen mit Salzsäure). Gase werden ferner auch gebildet bei Gährungsprocessen (Kohlensäure bei der Gährung des Zuckers), sowie auch bei dem Vorgange der Verdauung im thierischen Organismus (Darmgase).

Zur Erkennung der Gase berücksichtigt man in erster Linie ihre Farbe. Viele Gase sind farblos, z. B. Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlensäureanhydrid; andere dagegen sind gefärbt, z. B. Chlor grün, Stickstoffdioxyd braun u. s. w. Ferner sind manche Gase, z. B. Wasserstoff oder Kohlenoxyd, durch ihre Brennbarkeit ausgezeichnet, während andere wiederum zwar nicht selbst brennbar sind, wohl aber die Verbrennung unterhalten, wie z. B. Sauerstoff und Stickoxydul oder Lachgas, während der Stickstoff weder selbst brennbar ist, noch auch die Verbrennung zu unterhalten vermag. Ebenso ist auch der Geruch für manche Gase charakteristisch z. B. der faulen Eiern ähnliche Geruch des Schwefelwasserstoffs.

Zum Aufsammeln der Gase leitet man sie meistens in Gefässe (Gasometer, graduirte Röhren oder Eudiometer), die mit Wasser gefüllt sind und verdrängt aus diesen Gefässen das Wasser allmälig durch das eingeleitete Gas. Falls aber das Gas in Wasser zu leicht löslich ist, so fängt man es, wie z. B. das Chlor, entweder über heissem Wasser, oder über einer Kochsalzlösung auf. Auch kann man Gase über Quecksilber (in einer pneumatischen Wanne) auffangen, sofern nicht etwa das Gas (wie z. B. das Chlor dies thun würde) das Quecksilber chemisch angreift. Endlich kann man aber auch so verfahren, dass man das Gas auf den Boden eines leeren und trockenen Gefässes leitet, und dadurch allmälig die Luft aus dem Gefäss verdrängt.

Das Volumen der so aufzufangenden Gase hängt von dem auf ihnen lastenden Druck, von der Temperatur und von der Dampfspannung der das Gas absperrenden Flüssigkeit ab. Nach dem Gesetze von BOYLE-MARIOTTE, ist das Volumen eines Gases dem auf ihm lastenden Druck umgekehrt proportional. Ferner ist nach dem Gesetze von GAY-LUSSAC die Ausdehnung aller Gase der Temperatur proportional, und sie beträgt für alle Gase für je 1^0 des hunderttheiligen Thermometers $^1/_{273}$ des ursprünglichen Volumens bei 0^0. Endlich wirkt die Dampfspannung der Sperrflüssigkeit dem auf dem Gase lastenden Druck entgegen. Um die Volumina verschiedener Gase mit einander vergleichen zu können, muss man sie daher auf gleichen Druck, d. h. den Druck einer Quecksilbersäule von 760 *mm* Höhe, und auf gleiche Temperatur, d. h. auf 0^0 beziehen. Bezeichnet man mit V_0 und V_t das Volumen eines Gases bei 0^0 und bei t^0, mit B den beobachteten Barometerstand, mit w die Tension des Wasserdampfes bei der beobachteten Temperatur t^0, und ist $^1/_{273}$ oder 0·00367 der Ausdehnungscoëfficient der Gase, so ergibt sich das Volumen V_0 des über Wasser aufgefangenen Gases bei 0^0 und normalem Barometerstand aus der Gleichung:

$$V_0 = \frac{V_t\ (B - w)}{760\,(1 + 0{,}00367 \, . \, t)}$$

Das Messen der Gase ist für die Gasometrie oder die quantitative Analyse der Gase von grosser Bedeutung, da die Mengen der Gase ihrer eigenthümlichen physikalischen Verhältnisse halber meist nicht durch Wägungen, sondern durch Messen ihrer Volumina bestimmt werden. Die gefundenen Werthe werden dann in Volumprocenten angegeben.

Die gasometrischen Methoden besitzen eine grosse Bedeutung für viele industrielle Processe, z. B. für die Beurtheilung der richtigen Ausnützung von Brennmaterialien, für die Analyse von Leuchtgas; dann ferner aber auch für die Untersuchung der Zusammensetzung der atmosphärischen Luft und ihres Gehaltes an Kohlensäure.

Da man es bei den Gasanalysen meistens mit Gemischen von Gasen zu thun hat, so muss man, nachdem zunächst das Gesammtvolumen des Gases gemessen worden ist, die einzelnen Bestandtheile des Gases hinter einander durch Absorptionsmittel fortnehmen, und das jedesmal hinterbleibende Gasvolumen wiederum messen. Diese Absorption der einzelnen Bestandtheile eines Gasgemisches geschieht in gläsernen Absorptionsröhren oder Absorptionspipetten, und man benützt für die einzelnen Gase die verschiedenartigsten Absorptionsmittel meistens in concentrirten Lösungen oder auch wohl in fester Form. So wird der Sauerstoff der Luft durch eine alkalische Lösung von Pyrogallussäure, oder besser durch Phosphor absorbirt, Kohlensäure durch concentrirte Kalilauge oder durch Kügelchen von festem Aetzkali, Kohlenoxyd durch eine ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür u. s. w.

Man kann aber auch so verfahren, dass man einzelne Theile des Gasgemisches durch geeignete Reagentien absorbirt und darauf gewichtsanalytisch oder auf massanalytischem Wege bestimmt. So kann man die Menge der Kohlensäure in der atmosphärischen Luft dadurch ermitteln, dass man ein abgemessenes Volumen der Luft mit einem abgemessenen Volumen Barytwasser von bekanntem Gehalt zusammenbringt, und nach beendigter Absorption durch Wägung, oder besser durch Titriren mit Normaloxalsäure, unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indicator, die Menge der durch den Baryt gebundenen Kohlensäure ermittelt.

Da aber für einzelne Gase z. B. für Wasserstoff einfache Absorptionsmittel nicht bekannt sind, so muss man zur Vervollständigung der Gasanalyse häufig so verfahren, dass man das von den absorbirbaren Bestandtheilen zuvor befreite Gas verbrennt und die Verbrennungsproducte volumetrisch oder gewichtsanalytisch bestimmt.

Zu diesem Zwecke mischt man ein abgemessenes Volumen des zu analysirenden Gases mit einem abgemessenen Volumen von überschüssigem reinen Sauerstoff, und lässt durch zwei in das Eudiometer eingeschmolzene Platindrähte den elektrischen Funken hindurchschlagen. Hierdurch erfolgt eine Explosion, der vorhandene Wasserstoff wird zu Wasser verbrannt, und dieses als Flüssigkeit ausgeschieden. Dadurch tritt eine Volumenverminderung ein, welche der Menge des ursprünglich vorhanden gewesenen Wasserstoffs und des zu seiner Oxydation erforderlichen Sauerstoffs entspricht. Enthält das zu analysirende Gas aber eine Kohlenstoffverbindung, z. B. Methan, so wird dieses nach dem Vermischen mit Sauerstoff durch den elektrischen Funken zu Wasser und Kohlensäure verbrannt, welche letztere durch Kalilauge absorbirt und dadurch bestimmt werden kann.

Nur der Stickstoff (und das in jüngster Zeit entdeckte neue Element, das Argon) können nicht unmittelbar wie andere Gase bestimmt werden.

Zu ihrer Bestimmung in einem Gasgemisch kann man daher nur so verfahren, dass man zunächst alle anderen Bestandtheile durch die geeigneten Absorptionsmittel entfernt und das Volumen des dann hinterbleibenden nicht mehr absorbirbaren Gases gleichfalls bestimmt. K. v. BUCHKA.

Gerbstoffe. Unter Gerbstoffen oder Gerbsäuren versteht man eine Anzahl wenig charakterisirter, stickstofffreier, im Pflanzenreiche sehr verbreitet vorkommender meist amorpher Körper, welche sich durch verschiedene gemeinsame Eigenschaften kennzeichnen. Sie sind in Wasser und Alkohol löslich, besitzen einen herben, adstringirenden Geschmack, werden durch Eisenoxydsalz blauschwarz oder grün gefärbt, fällen Leim- und Alkaloïdsalzlösungen und gehen mit den leimgebenden Geweben der thierischen Haut unlösliche, der Fäulnis widerstehende Verbindungen ein — Leder. — Die Lösungen der Gerbstoffe reagiren schwach sauer und werden durch die meisten Metallsalze gefällt. Sie tragen somit den Charakter schwacher Säuren. Bei der trockenen Destillation erleiden sie eine Zersetzung; unter den dabei auftretenden Producten befindet sich meist Brenzcatechin $C_6H_4(OH)_2$. Beim Kochen mit verdünnter Mineralsäure oder ätzenden Alkalien erleiden die Gerbstoffe eine Spaltung, indem sie neben Zucker rothe, amorphe in Wasser unlösliche, in Alkohol und ätzenden Alkalien lösliche Körper liefern. Letztere Spaltungsproducte kommen zum Theil bereits fertig gebildet in den betreffenden Pflanzen vor. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefern die Gerbstoffe aromatische Verbindungen und zwar die meisten Phloroglucin $C_6H_3(OH)_3$ und Protocatechusäure $C_6H_3(OH)_2COOH$.

Zur Gewinnung der Gerbstoffe pflegt man die betreffenden Pflanzentheile mit Wasser zu extrahiren, den filtrirten Auszug mit neutralem oder basischem Bleiacetat zu fällen und den hierdurch erzielten Niederschlag, nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser, durch Schwefelwasserstoff zu zersetzen.

Ueber die Constitution der Gerbstoffe ist nur wenig bekannt. Da dieselben beim Kochen mit verdünnter Mineralsäure neben anderen Spaltungsproducten Zucker liefern, so hat man sie häufig zu den Glucosiden gezählt. Die Thatsache dieser Zuckerbildung ist jedoch allein nicht ausreichend, um die Gerbstoffe zu den Glucosiden zu rechnen, um so mehr, als bis jetzt nicht bewiesen ist, dass jener Zucker darin schon präformirt, wie in den echten Glucosiden, enthalten ist. Zwar scheint der aus den Gerbstoffen abscheidbare Zucker in den meisten Fällen Traubenzucker zu sein, jedoch findet die Abspaltung desselben gewöhnlich nicht mit der Leichtigkeit statt wie bei den Glucosiden. Bei der Mehrzahl der Gerbstoffe bedarf es zur Abspaltung von Zucker eines so anhaltenden Kochens mit verdünnten Mineralsäuren, dass bereits ein Theil desselben dadurch in weitere Zersetzungsproducte übergeführt wird. Vielleicht sind die Gerbstoffe als ätherartige Abkömmlinge des Dextrins oder der Gummiarten aufzufassen.

Die Gerbstoffe finden zum Theil eine ausgedehnte technische Verwendung zum Gerben thierischer Häute, d. h. zur Herstellung von Leder.

Die zur Lederbildung geeigneten Gerbstoffe werden auch als „physiologische Gerbsäuren“ bezeichnet, während die zum Gerben nicht geeigneten, aber als Arzneistoffe verwendbaren Gerbstoffe (z. B. Gallusgerbsäure) „pathologische Gerbsäuren“ genannt werden. Die physiologischen Gerbsäuren geben bei der Gährung und bei der Einwirkung von verdünnten Säuren keine Gallussäure und bei der trockenen Destillation kein Pyrogallol, wie solches bei dem Hauptvertreter der pathologischen Gerbsäuren, der Gallusgerbsäure, der Fall ist.

Die physiologischen Gerbstoffe liefern bei der trockenen Destillation meist Brenzcatechin; ihre wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt: eisengrünende Gerbstoffe. Die pathologischen Gerbstoffe liefern bei der trockenen Destillation meist Pyrogallol; ihre wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt: eisenbläuende Gerbstoffe.

Gallusgerbsäure, Tannin, $C_{14}H_{10}O_9 + 2H_2O$, wurde bereits gegen Ende des vorigen Jahrhunderts von Deyeux und von Seguin als ein eigenthümlicher Bestandtheil der Galläpfel unterschieden, jedoch erst von Berzelius rein dargestellt.

Die Gallusgerbsäure findet sich in grosser Menge (gegen 50%) in den Galläpfeln; ferner im Sumach, im Thee und in anderen Pflanzen. Künstlich

entsteht sie aus Gallussäure durch Oxydation mit Silbernitrat, durch Erhitzen derselben mit Phosphoroxychlorid $POCl_3$ auf 130° oder durch Kochen mit verdünnter Arsensäure. Umgekehrt geht sie durch Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien wieder in Gallussäure über, ohne dass dabei Zucker auftritt. Es ist daher das reine Tannin als eine Digallussäure zu betrachten.

Die reine Gallusgerbsäure ist eine farblose, glänzende, amorphe Masse von stark adstringirendem, jedoch nicht bitterem Geschmack, welche in Wasser leicht löslich ist, wenig in Alkohol, fast gar nicht in Aether. Die wässerige Lösung reagirt sauer und wird durch Eisenchlorid dunkelblau gefärbt, dient als Adstringens zu arzneilichen Zwecken.

Andere in den Pflanzen vorkommende Gerbsäuren sind nur wenig untersucht; es seien erwähnt:

Kinogerbsäure bildet den Hauptbestandtheil des Kino. Ihre Lösung wird durch Eisenoxydsalze grün gefärbt. Beim Schmelzen mit Kali liefert sie Phloroglucin.

Catechugerbsäure findet sich im Catechu. Wird durch Eisenoxydsalze schmutziggrün gefärbt.

Moringagerbsäure findet sich im Gelbholz, aus welchem sie durch heisses Wasser extrahirt wird; aus der concentrirten Lösung wird sie durch Salzsäure als gelbes krystallinisches Pulver gefällt. Eisenoxydsalze färben die Lösung schwarzgrün. Mit Kalihydrat geschmolzen zerfällt sie in Protocatechusäure und Phloroglucin.

Kaffeegerbsäure findet sich in den Kaffeebohnen und im Paraguaythee. Ihre Lösung wird durch Leim nicht gefällt; durch Eisenchlorid wird sie grün gefärbt. Beim Kochen mit Kalilauge zerfällt sie in Kaffeesäure und Zucker. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Protocatechusäure.

Eichengerbsäure findet sich in der Eichenrinde und bildet ein in kaltem Wasser schwer, in Essigester leichter lösliches, rothes Pulver. Durch Eisenchlorid wird die Lösung dunkelblau gefärbt.

Chinagerbsäure findet sich mit den Chinaalkaloïden verbunden in der Chinarinde. Sie gleicht sehr der gewöhnlichen Gallusgerbsäure, wird aber durch Eisenoxydsalze grün gefärbt. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt sie in Zucker und Chinaroth, eine amorphe, braune Substanz, die mit Kalihydrat geschmolzen in Protocatechusäure und Essigsäure zerfällt.

AD. KREUTZ.

Gerichtliche Chemie. Streng genommen sind alle Fragen, zu deren Beantwortung der Richter sich an den Chemiker als fachwissenschaftlichen Sachverständigen wenden muss, gerichtlich-chemische, thatsächlich aber ist das Gebiet der gerichtlichen Chemie, die einen besonderen, aus der gerichtlichen Medicin hervorgegangenen Zweig der angewandten Chemie bildet, ein wesentlich beschränkteres. Hier zumal, wo ärztliche Interessen im Vordergrunde stehen, scheint es geboten, die gerichtliche Chemie mit ihrem Haupttheile, der chemischen Toxikologie, zu identificiren. Als solche hat sie die Aufgabe: bei begangenen, versuchten oder vermutheten Verbrechen den Beweis der An- oder Abwesenheit von Giften nach dem jeweiligen Stande der chemischen Kenntnisse zu führen und ist mithin kurz als Lehre vom chemischen Nachweise der Gifte zu bezeichnen.

Von den zahlreichen sonstigen gerichtlich-chemischen, aber nicht toxikologischen Fragen sollen später anhangsweise kurz behandelt werden: der Nachweis von Blut und die Erkennung von Blutflecken, die Falschmünzerei und die Schrift-, beziehungsweise Urkundenfälschung, während die Untersuchung von Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen auf Grund landesgesetzlicher oder ortspolizeilicher Vorschriften, sowie die technisch-chemische Ueberwachung steuerfiscalischer Erlässe und manches andere an dieser Stelle ausser Rücksicht bleiben müssen.

Uebersicht
Gerichtlich-chemische Untersuchungen.
Allgemeines über deren Ausführung.

I. Toxikologische Untersuchungen.
  Allgemeines über Nachweis von Vergiftungen. — Vorbereitungen und Vorprüfung.
  A. Untersuchung auf flüchtige Gifte, welche durch Destillation abgeschieden werden.
    a. bei saurer } Reaction.
    b. bei alkalischer } Reaction.
  B. Untersuchung auf Gifte, welche durch Extraction abgeschieden werden.
    a. Pflanzenstoffe: Alkaloide und Bitterstoffe.
    b. Andere, durch Extraction isolirbare Gifte.
    c. Aetzende Alkalien und Säuren.
  C. Untersuchung auf Gifte, die gewöhnlich erst nach Zerstörung der Objecte abgeschieden werden (Metalle).
  D. Untersuchung von Blut auf Gifte.
II. Gerichtlich-chemische Untersuchungen anderer Art.
  A. Nachweis von Blut. — Erkennung von Blutflecken.
  B. Schriftfälschungen.
  C. Falschmünzerei.

Allgemeines über gerichtlich-chemische Untersuchungen und deren Ausführung.

Gerichtlich-chemische Arbeiten, speciell toxikologische Analysen sind im Hinblick auf den Zweck und die Tragweite ihrer Folgen unter allen Umständen höchst verantwortungsvoll, und da sie ausserdem eine Summe ganz besonderer Kenntnisse und Erfahrungen erfordern, die selbst der beste Chemiker oder Apotheker als solcher nicht besitzt, so liegt es auf der Hand, dass Niemand zur Uebernahme derartiger Arbeiten gezwungen werden kann oder sich aus irgend welchen anderen Rücksichten dazu verleiten lassen darf, wenn er die erforderliche Qualification nicht besitzt.

Zur Ausführung gerichtlich-chemischer Untersuchungen gehört in erster Linie ein zweckmässig eingerichtetes und mit den nöthigen experimentellen Hilfsmitteln ausgerüstetes Laboratorium, welches in Abwesenheit des Experten keinem Unbefugten zugänglich ist; denn nur so ist eine Gewähr dafür zu übernehmen, dass die in Untersuchung befindlichen Objecte und Präparate keine, das Analysenresultat beeinflussende Veränderung (etwa durch nachträgliche Beimischung eines Giftes) erleiden.

Eine mitunter recht gefährliche Klippe namentlich für toxikologische Analysen ist der vielfach unzulängliche Reinheitsgrad der käuflichen Reagentien; auch wenn diese ausdrücklich als „purissimum“ oder „für toxikologische Zwecke“ bezeichnet sind, müssen sie vor dem Gebrauche sorgfältigst geprüft und nöthigenfalls noch weiter gereinigt, beziehungsweise durch solche von genügendem Reinheitsgrade ersetzt werden.

Im officinellen Sinne z. B. ist die Salzsäure „arsenfrei“, wenn 1*ccm* derselben mit Bettendorf'scher Zinnchlorürlösung im Laufe einer Stunde keine Arsenreaction gibt. Wollte man nun hieraus folgern, dass auch die ganze, zur Auflösung von Eingeweiden erforderliche Menge jener Salzsäure, also etwa 1 *l*, ebenfalls keine nachweisbaren Quantitäten von Arsen enthalte, so würde man sich unter Umständen einer sehr verhängnisvollen Täuschung hingeben. Dieses Beispiel lehrt, dass die Reagentien und Materialien für toxikologische Zwecke in etwa gleichen Mengen geprüft werden müssen, in denen sie voraussichtlich verbraucht werden.

Ein sicheres und deshalb für schwierigere Fälle stets zu empfehlendes Mittel gegen Irrthümer, welche aus der Unreinheit von Reagentien, Gefässen und dergl. resultiren, ist ein ceteris paribus mit denselben Apparaten und Reagentien auszuführender Versuch, der sich von dem Hauptversuche nur

dadurch unterscheidet, dass das Untersuchungsobject entweder ganz fortgelassen oder durch ein gleichartiges (giftfreies) ersetzt ist.

Die bei gerichtlich-chemischen Arbeiten zu verwendenden Gefässe und Geräthe brauchen nicht in jedem einzelnen Falle erneuert zu werden. Wesentlich ist nur, dass sie von guter Beschaffenheit sind und unmittelbar vor dem Gebrauche vom Experten selbst gereinigt werden.

Die zu gerichtlich-chemischer Untersuchung gelangenden Objecte können sehr verschiedener Art sein; bei toxikologischen Analysen sind es in der Regel Leichentheile, Magen und Darm nebst Inhalt, Erbrochenes, Blut, Harn, Medicamente, Giftreste, verdächtige Speisen und Getränke, Kleidungsstücke u. dergl.; wenn die Umstände es erfordern, werden auch noch Proben von verschiedenen, in der Umgebung der Leiche befindlichen Gegenständen (Fällspähne und Holz vom Sarge, Erde aus dem Grabe und anderen Theilen des Kirchhofes) zur Analyse eingesandt. Die Objecte müssen von dem dazu ernannten Sachverständigen entweder an Ort und Stelle selbst übernommen oder ihm von der betreffenden Behörde vorschriftsmässig verpackt und versiegelt zugeschickt werden, worauf die Untersuchung, in Rücksicht auf leicht veränderliche Objecte und unbeständige Gifte unverzüglich in Angriff zu nehmen ist.

Auf der anderen Seite aber ist auch jede, das Untersuchungsergebnis schädigende Uebereilung zu vermeiden und bei der Arbeit selbst die peinlichste Gewissenhaftigkeit und Sorgfalt zu üben; denn die Objecte sind in jedem einzelnen Falle nur einmal vorhanden und nie wieder zu ersetzen.

Ueber den Gang der Untersuchung wird ein genaues Protokoll geführt; dasselbe soll bei möglichster Kürze ein klares und getreues Bild von der Arbeitsweise des Experten geben und der Revisionsinstanz ein Urtheil darüber ermöglichen, ob die betreffende Analyse nach Plan und Ausführung unanfechtbar ist. Zu diesem Zwecke sind auch alle, vom Experten gegen die nachträgliche Einschleppung von Gift getroffenen Vorkehrungen (Prüfung und Reinigung der Reagentien etc.) ausdrücklich zu erwähnen und die vorschriftsmässige Verpackung und Unverletztheit der Siegel zu constatiren.

Wenn möglich, wird dem Protokolle ein Beweismittel — corpus delicti — d. h. ein Präparat beigefügt, welches das Analysenresultat ad oculos demonstrirt, sei es in Form des Giftes selbst oder eine Verbindung desselben (Arsenspiegel, Bleikügelchen, Cyansilber etc.), sei es in Gehalt eines Mikrophotogramms (Häminkrystalle u. dergl). Bei manchen Giften — Phosphor, gewissen Alkaloiden und anderen Pflanzengiften — beruht der Nachweis bekanntlich auf rein subjectiven Sinneswahrnehmungen (Phosphorescenzerscheinungen, Farbenreactionen); in solchen Fällen empfiehlt es sich, den entscheidenden Versuch — aber auch nur diesen, und nicht etwa die ganze Analyse — vor einem fachwissenschaftlichen oder gerichtsärztlichen Zeugen auszuführen.

An das Protokoll schliesst sich dann das Gutachten, in welchem die behördlicherseits aufgeworfenen Fragen an der Hand der Untersuchungsergebnisse erörtert und beantwortet werden. Dabei hüte man sich vor einer Ueberschreitung seiner Competenz und überlasse z. B. das Urtheil darüber, ob ein aufgefundenes Gift nach Art und Menge geeignet ist, zu tödten, dem ärztlichen Sachverständigen, der sich seinerseits ebenfalls eines Uebergriffes auf chemisches Gebiet enthalten wird.

Vor Gericht hat der Sachverständige, wenn er als solcher nicht ein- für allemal vereidigt ist, den Sachverständigeneid zu leisten und zu beschwören, dass er das von ihm geforderte Gutachten nach bestem Wissen und Gewissen erstattet habe.

I. Toxikologische Untersuchungen.

Allgemeines über Nachweis von Vergiftungen.

Bei Vergiftungen mit tödtlichem Ausgange oder bei Todesfällen unter verdächtigen Umständen ordnet das Gericht zunächst die gerichtsärztliche Section der, erforderlichen Falls wieder ausgegrabenen (exhumirten) Leiche an.

In Bezug hierauf bestimmt z. B. das „*Preussische* (auch in anderen deutschen Staaten eingeführte) *Regulativ für das Verfahren der Gerichtsärzte bei den gerichtlichen Untersuchungen menschlicher Leichen vom 13. Februar 1875* — soweit es für die gerichtliche Chemie von Interesse ist — in §§ 21 und 22 Folgendes:

„Bei Verdacht einer Vergiftung beginnt die innere Besichtigung mit der Bauchhöhle," wobei u. a „der etwaige Geruch zu ermitteln ist."

Nachdem der Magen und der Zwölffingerdarm in vorgeschriebener Weise herausgenommen und geöffnet worden ist, „wird sofort der Inhalt nach Menge, Consistenz, Farbe, Zusammensetzung, Reaction und Geruch bestimmt und in ein reines Gefäss von Porzellan oder Glas gethan."

„In den Fällen, wo sich im Mageninhalte verdächtige Körper z. B. Bestandtheile von Blättern oder sonstige Pflanzentheile, Ueberreste von thierischer Nahrung finden, sind dieselben einer mikroskopischen Untersuchung zu unterziehen."

Nach Beendigung der anatomischen Untersuchung „werden der Magen und der Zwölffingerdarm in dasselbe Gefäss mit dem Mageninhalte gethan und dem Richter zur weiteren Veranlassung übergeben. In dasselbe Gefäss ist auch später die Speiseröhre — — — — sowie in dem Falle, dass wenig Mageninhalt vorhanden ist, der Inhalt des Leerdarms zu bringen."

„Endlich sind auch andere Substanzen und Organtheile, wie Blut, Harn, Stücke der Leber, der Nieren u. s. w. aus der Leiche zu entnehmen und dem Richter abgesondert zur weiteren Veranlassung zu übergeben. Der Harn ist für sich in einem Gefässe zu bewahren, Blut nur in dem Falle, dass von einer spectralanalytischen Untersuchung ein besonderer Aufschluss erwartet werden kann. Alle übrigen Theile sind zusammen in ein Gefäss zu bringen."

„Jedes dieser Gefässe wird verschlossen, versiegelt und bezeichnet."

Wird durch die Obduction eine Vergiftung erwiesen oder ist die Möglichkeit einer solchen nicht ausgeschlossen, so verfügt der Richter die chemische Untersuchung der entnommenen Leichentheile und ernennt dazu einen Sachverständigen.

Es ist wünschenswerth, dass ein solcher schon bei der Obduction hinzugezogen wird, damit er von seinem Standpunkte aus Beobachtungen machen, gegebenen Falls auch Vorproben anstellen und etwaige Rathschläge bezüglich der Conservirung der Objecte geben kann. Jedenfalls aber muss ihm die Durchsicht des Obductionsprotokolles, sowie der actenmässig festgestellten Vorgeschichte des Vergiftungsfalles gestattet werden, weil sich darin oft werthvolle Hinweise und berücksichtigenswerthe Andeutungen für den Gang der chemischen Untersuchung finden.

Jede gerichtlich-chemische Analyse beginnt mit einer Vorprüfung, an welche sich dann die Untersuchung selbst anschliesst. Man verwendet dazu, wenn nicht zwingende Gegengründe vorliegen, stets nur einen Theil des Materiales, so dass von diesem noch ein für Nachprüfungen oder Revisionen genügender Rest übrig bleibt.

Macht der gerichtsseitig ertheilte Auftrag bereits ein bestimmtes Gift namhaft, so richtet sich die Untersuchung zunächst auf dieses, anderen Falls muss, wie es weiter unten geschehen wird, ein systematischer Gang gewählt werden, derart, dass die Prüfung auf eine Giftgruppe den Nachweis der übrigen Gruppen nicht erschwert, beziehungsweise unmöglich macht.

Das nächste Ziel ist immer die Abscheidung des Giftes in einer analytisch dazu geeigneten Verbindungsform oder, wenn es sich thun lässt, als solches selbst; alsdann muss das abgeschiedene Präparat mit dem vermutheten Gifte identificirt und, wenn möglich, auch seiner Menge nach bestimmt werden.

Aus diesem Grunde und um Zeit und Material zu sparen, wird jede toxikologische Analyse von Anfang bis zu Ende quantitativ behandelt.

Wird, wie das öfter vorkommt, bei einer gerichtlich-chemischen Untersuchung kein Gift gefunden, so kann das noch nicht als Beweis dafür gelten, dass überhaupt keins vorhanden war, beziehungsweise eine Vergiftung nicht vorliegt; denn manche Gifte — Phosphor, Blausäure, Alkaloïde — sind leicht veränderlich und ausserhalb einer gewissen (durch äussere Verhältnisse bedingten) Zeitgrenze nicht mehr nachweisbar. Hat man also bei einer regelrecht durchgeführten toxikologischen Untersuchung kein Gift gefunden, so darf man auch nicht mehr, als eben diese Thatsache, behaupten.

Vorbereitungen und Vorprüfung.

Die Objecte werden, nachdem ihre vorschriftsmässige (unverletzte) Verpackung und ihre Bezeichnung im Protokolle vermerkt ist, so wie sie sind, gewogen, damit später die in Untersuchung genommenen Mengen aus der Gewichtsdifferenz ermittelt werden können.

Nach vorsichtigem Oeffnen der Gefässe wird der Inhalt seiner Natur und Beschaffenheit nach protokollirt, in saubere Porzellanschalen gebracht und einer genauen Durchsicht mit blossem und bewaffnetem Auge unterzogen.

Von vornherein sei bemerkt, dass die Objecte bei der Vorprüfung nicht wesentlich verändert, auch nicht mit unreinen Instrumenten (Scheere, Messer u. dgl.) bearbeitet werden dürfen. Zu Vorproben mit Reagentien sind niemals die Objecte selbst, sondern nur kleine und dann gesondert aufzubewahrende Antheile derselben zu benutzen.

Die Vorprüfung erstreckt sich gewöhnlich auf folgende Punkte.

Geruch. Derselbe ist mitunter beim Oeffnen der Gefässe in recht charakteristischer Weise wahrnehmbar; durch Zusatz von Säuren oder von Alkalien wird er zuweilen verstärkt, zuweilen auch aufgehoben, je nachdem das vorliegende Gift einen sauren oder basischen Charakter besitzt. Besonders leicht sind am Geruche kenntlich: Phosphor, Blausäure, Carbolsäure, Chloroform und viele anderen organischen Substanzen.

Farbe. Gewisse Gifte ertheilen den Untersuchungsobjecten eine auffällige Färbung oder machen sich selbst durch diese bemerkbar; hierher gehören Kupfer- und Chromsalze, Schwefelarsen und andere Mineralfarben, Cyanverbindungen, Pikrinsäure und andere organische Farbstoffe.

Reaction. Dieselbe kann sauer, alkalisch oder neutral sein; ist sie auffallend stark sauer oder alkalisch, so ist sie ein Hinweis auf das Vorhandensein von Säuren oder Alkalien (siehe dort).

Fremdkörper: Weisse oder farbige Partikel deuten auf Arsenik und andere Metallgifte hin. Bei Phosphorvergiftungen findet man gelegentlich Streichholzköpfchen und Mäusepillen (aus phosphorhaltigem Mehlbrei).

Reste von Pflanzentheilen. — Wurzeln, Samen, Blätter etc. — sind bei Untersuchungen auf Pflanzengifte stets sehr werthvolle Anhaltspunkte, mitunter sogar die einzig sicheren Kriterien, wie z. B. bei Pilzvergiftungen, welche zur Zeit überhaupt nicht anders nachgewiesen werden können als durch Auffindung und Bestimmung von Pilzresten.

Leuchten im Dunklen: Phosphorhaltige Objecte haben (ausser dem schon erwähnten charakteristischen Geruch) die Eigenschaft zu phosphoresciren, wenn man sie im Dunklen mit einem Glasstabe umrührt. Das Leuchten tritt nur bei saurer Reaction ein.

Anatomische und sonstige Veränderungen: Eine ganze Reihe von Giften — Säuren, Alkalien, Metallsalze — wirken mehr oder weniger

zerstörend auf organische Substanzen ein und hinterlassen ihre Spuren noch da, wo das betreffende Gift selbst nicht mehr vorhanden ist.

Ausser den oben angeführten Punkten gehören in den Bereich der Vorprüfung noch verschiedene Reactionen allgemeineren Charakters, welche sich gerade deswegen zu

Vorproben

besonders eignen.

Vorprobe auf Phosphor: Deuten nicht schon andere Merkmale (Geruch, Leuchten u. dgl.) auf das Vorhandensein freien, giftigen Phosphors hin — um solchen kann es sich hier nur handeln, — so bringt man einen Theil des nöthigenfalls mit Wasser verdünnten und mit Weinsäure angesäuerten Objectes in ein Kölbchen, in dessen Halse mittelst eines lose schliessenden Korkes frei herabhängend 2 Streifen Filtrirpapier befestigt sind, von denen der eine mit Silbernitrat-, der andere mit Bleiacetatlösung getränkt ist.

Bleiben, wenn man den Kolben bei Lichtabschluss gelinde erwärmt, beide Papierstreifen weiss, so ist freier giftiger Phosphor nicht vorhanden; schwärzen sich beide Papiere, so kann Phosphor (neben Schwefelwasserstoff) vorliegen. Hat sich dagegen nur das Silberpapier geschwärzt, während das Bleipapier weiss blieb, so ist das Vorhandensein freien Phosphors mit einiger Wahrscheinlichkeit anzunehmen.

Vorprobe auf Blausäure: Wird analog ausgeführt, wie die vorige, nur dass an Stelle der mit Metallsalzlösungen getränkten Papierstreifen ein solcher benutzt wird, der mit frisch bereiteter Guajakharztinctur befeuchtet und nach dem Trocknen in sehr stark verdünnte Kupfersulfatlösung getaucht ist. Blaufärbung dieses Papieres deutet auf Blausäure oder irgend eine andere ozonisirend wirkende Substanz hin; das Ausbleiben dieser Reaction ist dagegen ein sicherer Hinweis auf Abwesenheit von Blausäure und leicht zersetzlicher Cyanide, wie Cyankalium etc.

Vorprobe auf Chloroform und ähnliche flüchtige Chlorverbindungen: Durch ein, etwas Wasser enthaltendes Kölbchen leitet man Wasserstoff, zündet das Gas (nachdem die Luft ausgetrieben ist) an der Platinspitze eines zur Ableitung dienenden Löthrohres an und lässt die Flamme auf einen Kupferdraht oder Messingdrahtgewebe wirken.*) Zeigt sich keine blaue Flammenfärbung und ist somit der Wasserstoff chlorfrei, so gibt man durch eine, im Stopfen des Kölbchens steckende Trichterröhre etwas von dem Objecte beziehungsweise von dessen Extracte hinzu. Tritt eine blaue Färbung der Flamme ein, so ist die Anwesenheit von Chloroform oder ähnlichen leicht flüchtigen Chlorverbindungen erwiesen.

Vorprobe auf Metallgifte: In eine kleine Menge des mit arsenreiner Salzsäure angesäuerten Objectes legt man ein Streifchen blanken Kupferblechs. Bei Gegenwart gewisser Metalle bilden sich auf demselben weisse oder graue Beschläge, die beim Erhitzen im Röhrchen sich entweder als flüchtig oder als nichtflüchtig erweisen. Im ersteren Falle entstehen Sublimate z. B. von Arsenik (weiss, krystallinisch), Quecksilber (graue Kügelchen) u. s. w.

Kupferhaltige Objecte erkennt man leicht an ihrem Verhalten zu eisernen Gegenständen, sowie in der Platinschale bei Gegenwart eines Stückchens Zink.

Toxikologische Vorproben sind nur in der, von Kobert für die Untersuchung von Blut angegebenen Form (s. u.) zulässig, im übrigen aber ist die Ansicht, es könne die An- oder Abwesenheit von Gift in irgend welchen Untersuchungsobjecten kurzer Hand durch einen Thierversuch erwiesen werden, als durchaus irrig zu bezeichnen.

---

*) Apparat pag. 245 meines Lehrb. der gerichtl. Chemie.

Hauptprüfung.

Die Richtung, in welcher sich die Analyse selbst bewegt, und die Ausdehnung, die sie zu nehmen hat, hängt von dem Ergebnis der Vorprüfung, von sonstigen Verdachtsmomenten, sowie von der gerichtsseitigen Fragestellung ab. Sind keinerlei sichere Anhaltspunkte vorhanden und wird vom Gerichte eine „Untersuchung auf Gift“ verlangt, so ist ein systematisches Vorgehen einzuschlagen, dessen Grundgedanke der ist: bei anfänglich möglichst schonender Behandlung der Objecte die Vertreter der verschiedensten Giftgruppen nach Massgabe ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften der Reihe nach abzuscheiden derart, dass die Rückstände von der Untersuchung auf die eine Giftgruppe zur Prüfung auf die folgenden Gruppen geeignet bleiben, dass also bei beschränktem Material die ganze Analyse mit einer und derselben Substanzmenge von Anfang bis zu Ende durchgeführt werden kann.

Dieser Grundsatz ist bei den nachfolgenden Ausführungen festgehalten.

A. Untersuchung auf flüchtige Gifte.

Die allgemeine Methode zur Abscheidung aller in diese Gruppe gehörenden Gifte und sonstigen, berücksichtigenswerthen Substanzen ist die Destillation, die nach Massgabe der chemischen Natur des zu suchenden Giftes bei saurer oder alkalischer Reaction zur Ausführung gelangt. Der Sicherheit wegen destillirt man im Wasserbade und unterstützt bei schweren flüchtigen Substanzen (z. B. Carbolsäure, äther. Oele u. s. w.) deren Abscheidung durch Einleiten von Wasserdampf. Gifte, die, wie z. B. Blausäure, Coniin Phosphor u. a. gegen Sauerstoff empfindlich sind, destillirt man zweckmässig im indifferenten Gasstrome (Kohlensäure) ab.

a) Gifte, welche durch Destillation bei saurer Reaction abgeschieden werden.

Das nöthigenfalls zerkleinerte und mit Wasser verdünnte Object wird, wenn es neutral oder alkalisch reagirt, mit Weinsäure angesäuert. An sich schon sauere Objecte werden erst mit Soda schwach alkalisch, dann mit Weinsäure wieder sauer gemacht.

Ist Phosphor nicht ausgeschlossen, so geschieht die Destillation im Mitscherlich'schen Apparate*) und im Dampfstrome.

Im Destillate können enthalten sein, machen sich meist schon durch den Geruch bemerkbar und können durch Reactionen leicht erkannt werden:

Blausäure: Befindet sich in den ersten Antheilen des Destillates, in welchem sie durch Geruch, Guajakkupferpapier (s. Vorproben) und die früher (s. gerichtl. chem. Nachweis von Cyanverbindungen S. 338) angegebenen Reactionen nachgewiesen werden kann.

Bittermandelöl: Das, meist milchig trübe, Destillat enthält neben Blausäure auch Benzaldehyd, der beim Schütteln der Flüssigkeit mit Aether in diesen übergeht und beim Verdunsten in öligen Tropfen mit bittermandelartigem Geruche zurückbleibt. Nicht zu verwechseln mit Nitrobenzol (s. w. u.)

Carbolsäure: Die vollständige Abscheidung gelingt nur bei anhaltender Destillation im Dampfstrome. Das Destillat ist häufig trübe und auf seiner Oberfläche schwimmen Oeltropfen. Charakteristischer Geruch! Bromwasser erzeugt im Destillate einen gelblich-weissen Niederschlag von Tribromphenol, Eisenchlorid (tropfenweise und in sehr starker Verdünnung zugesetzt) eine blaue Färbung. Aether entzieht dem Destillate die Carbolsäure und hinterlässt sie beim Verdunsten in öligen Tropfen. Andere Phenole zeigen ein ähnliches Verhalten.

---

*) Pag. 160 meines Lehrb. d. gerichtl. Chemie.

Chloroform: Scheidet sich aus dem meist trüben und süsslich riechenden Destillate am Boden ab; dasselbe färbt sich beim Erwärmen mit einer Lösung von α-Naphtol in Kalilauge vorübergehend blau und giebt mit Anilin und alkoholischer Kalilösung die Isonitrilreaction (vergl. Cyanverbindungen.)

Chloralhydrat: Das Destillat färbt sich auf Zusatz von Calciumsulfhydrat roth und gibt die Isonitril- wie auch die α-Naphtolreaction des Chloroforms.

Jodoform: Geht beim Schütteln mit Aether in diesen über und hinterbleibt, wenn greifbare Mengen vorhanden sind, in gelben hexagonalen Blättchen zurück; der Geruch ist fast unverkennbar. Jodoform gibt, wie Chloroform, die Isonitrilreaction.

Nitrobenzol (Mirbanöl): Das trübe und häufig Oeltropfen zeigende Destillat riecht bittermandelähnlich, gibt aber keine Blausäurereaction. Der ölige Aetherverdunstungs-Rückstand geht bei Behandlung mit nascirendem Wasserstoff in Anilin über, welches an der Chlorkalkreaction leicht erkannt wird.

Phosphor: Die überdestillirenden Wasserdämpfe leuchten im Dunkeln; das (häufig nach Phosphor riechende) Destillat gibt die Dusart'sche Reaction*) (Grünfärbung der Wasserstoffflamme); nach dem Eindampfen mit Chlorwasser gibt es mit Ammoniummolybdänat und mit ammoniakalischer Chlormagnesiumlösung (Magnesiummixtur) die bekannten Phosphorsäure-Reactionen.

Ausser den genannten Substanzen können sich im Destillate noch ätherische Oele (durch Ausschütteln mit Aether isolirbar), Alkohole, Aldehyde, Aceton, Aether, Essigsäure (und andere flüchtige Säuren), Kohlenwasserstoffe (Petroleumbestandtheile), Schwefelkohlenstoff u. dgl. mehr vorfinden, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann.

b. Gifte, welche durch Destillation bei alkalischer Reaction abgeschieden werden.

Ehe man einen Reactionswechsel der ganzen Masse vornimmt, überzeugt man sich durch einen Vorversuch, ob flüchtige, basische Gifte überhaupt in Frage kommen.

Zu diesem Zwecke wird ein angemessener Theil vom Destillationsrückstande der vorigen Operation abfiltrirt, das Filtrat mit Soda deutlich alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt.

Das Destillat wird mit Aether geschüttelt, dieser der Verdunstung im Bechergläschen bei gewöhnlicher Temperatur überlassen und der Rückstand nur dann weiter berücksichtigt, wenn er alkalisch reagirt und eine ölige Beschaffenheit besitzt. Ist dies der Fall, so wird die ganze Menge des sauren Destillationsrückstandes ebenso behandelt, wie es für den Vorversuch angedeutet worden ist, und die schliesslich resultirende basische Substanz näher untersucht. Sie kann (abgesehen von Ammoniak und anderen als Fäulnis- oder Zersetzungsprodukte auftretenden basischen Stoffen) enthalten:

Anilin und (käufliches) Chinolin: geben mit Chlorkalklösung eine purpurviolette Färbung. Letzteres bildet mit Platinchlorid ein in grossen Nadeln krystallisirendes Doppelsalz.

Coniin: oelige, verharzende Tropfen mit schierlingsähnlichem Geruch; die kalte wässerige Lösung trübt sich beim Erwärmen. Allgemeine Alkaloidreagentien (vergl. unten, sowie den Artikel Alkaloide) geben meist Niederschläge.

Nicotin: Aeusserlich dem vorigen sehr ähnlich, Geruch tabaksartig, Reaction stark alkalisch. Die Lösung der Oeltropfen in verdünnter

*) Apparat pag. 163 meines Lehrb. der gerichtl. Chemie.

Salzsäure wird durch die Mehrzahl der allgemeinen Alkaloidreagentien gefällt. Schliesslich sei hier noch auf das gelegentliche Vorkommen flüchtiger, dem Coniin und Nicotin ähnlicher, Ptomaïne hingewiesen.

B. Untersuchung auf Gifte, welche auf extractivem Wege abgeschieden werden.

a. Pflanzengifte: Alkaloide und Bitterstoffe.

Allgemeines: Vergiftungen mit Alkaloiden und Bitterstoffen nachzuweisen, ist aus verschiedenen Gründen, welche in der Natur dieser Gifte selbst liegen, namentlich aber im Hinblick auf leicht mögliche Verwechselungen mit den sogenannten Leichenalkaloiden oder Ptomaïnen eine äusserst schwierige Aufgabe.

An Stelle der reinen Präparate, welche dem grossen Publikum im allgemeinen wenig bekannt und nicht leicht zugänglich sind, werden zu Vergiftungen, so weit sie nicht auf den unvorsichtigen Genuss giftiger Pflanzentheile zurückzuführen sind, häufig Getränke benutzt, welche sich nach der üblichen Methode der Kaffeebereitung oder durch Ansetzen mit Branntwein aus Jedermann bekannten Giftpflanzen — Schierling, Herbstzeitlose, Tollkirsche u. s. w. — leicht herstellen lassen. Es ist deshalb schon oben bei den Vorproben auf die Wichtigkeit des Auffindens pflanzlicher Reste im Mageninhalte etc. aufmerksam gemacht worden.

Die meisten Pflanzengifte sind in faulenden Objecten nach kurzer Zeit schon nicht mehr nachweisbar, doch sind einzelne Fälle bekannt, in denen Strychnin, Morphin und selbst Atropin in exhumirten Leichen noch nach Wochen aufgefunden worden sind.

Die zum Nachweise von Pflanzengiften dienenden Reagentien sind entweder sogenannte allgemeine oder Gruppenreagentien oder es sind Specialreagentien, je nachdem durch dieselben eine bei der Analyse aufgefundene Substanz ihrem allgemeinen Verhalten nach als zur in Rede stehenden Gruppe gehörig gekennzeichnet oder mit einem bestimmten Pflanzengifte identificirt werden soll. Ihrer Anwendung und Wirkungsweise nach, sind diese Reagentien Fällungsreagentien oder Farbenreagentien. Erstere bringen in den Lösungen der Pflanzengifte Niederschläge oder Trübungen hervor, letztere lösen die Substanz ohne oder mit charakteristischer Färbung auf.

Die gebräuchlichsten Fällungsreagentien sind:

Cadmiumjodid-Jodkalium: gibt mit den meisten Alkaloiden in schwefelsaurer Lösung gelbliche oder weissliche Niederschläge. Bereitung: Eine heiss gesättigte Lösung von Jodcadmium in concentrirter wässeriger Jodkaliumlösung wird mit dem gleichen Volum einer kaltgesättigten Jodkaliumlösung vermischt. 10 *g* CdJ_2, 20 *g* KJ, 70 *g* H_2O.

Gerbsäure- oder Tanninlösung: erzeugt in neutralen oder schwach sauren wässerigen Lösungen von Pflanzengiften weisse oder gelbliche flockige Ausscheidungen. — Bereitung: 1 Theil Tannin, 1 Theil Alkohol, 8 Theile Wasser.

Jodjodkalium: ruft in neutralen oder schwefelsauren Alkaloidlösungen braune Fällungen hervor, die in Alkohol oft löslich sind, also nur in wässeriger Flüssigkeit entstehen. Bereitung: 10 Theile Jodkalium, 5 Theile Jod, 100 Theile Wasser.

Phosphormolybdänsäure: fällt die meisten Alkaloide (aber auch Ammoniak und viele seiner Derivate) aus schwefel- oder salpetersauren Lösungen als gelbe Doppelverbindungen, die sich in Alkalien oder kohlensauren Alkalien wieder auflösen. Bereitung: Phosphormolybdänsaures Natrium (erhalten durch Glühen des durch Natriumphosphat in Ammoniummolybdänatlösung erzeugten gelben Niederschlages mit Soda) wird in der 10fachen Menge Wasser gelöst und so lange mit Salpetersäure versetzt, bis der entstehende Niederschlag sich wieder auflöst.

Phosphorwolframsäure: gibt unter den gleichen Bedingungen wie das vorige Reagens mit Alkaloiden (und anderen Stickstoffverbindungen) weisse, amorphe Niederschläge. Bereitung: 10 *g* Natriumwolframat und 6—8 *g* Natriumphosphat gelöst in 50 cc. salpetersaurem Wasser.

Pikrinsäure: fällt Alkaloide gelb krystallinisch oder anfangs flockig. Bereitung: 1 Theil Pikrinsäure auf 100 Theile Wasser.

Platinchlorid: gibt nur zuweilen Niederschläge, die sich häufig erst beim allmählichen Verdunsten der Lösungen bilden. Bereitung: Wässerige Lösung 1 :20.

Quecksilberjodidjodkalium: bringt in den salz- oder schwefelsauren Lösungen der meisten Alkaloide weisse oder gelbliche Fällungen hervor. Bereitung: Eine

wässerige Lösung von Quecksilberchlorid wird solange mit Jodkalium versetzt, bis der anfangs entstandene Niederschlag wieder gelöst ist.

Wismutjodidjodkalium: liefert in sehr vielen (schwefelsauren) Alkaloidlösungen orangefarbene Fällungen. — Bereitung: Eine mit Wismutjodid gesättigte wässerige, concentrirte Jodkaliumlösung wird mit einer, der bereits verwendeten gleichen, Menge Jodkaliumlösung vermischt.

Zu Farbenreactionen werden meistens benutzt:

Erdmann's Reagens: löst viele Pflanzengifte mit charakteristischen Färbungen auf. — Bereitung: 20 *g* reine concentrirte Schwefelsäure werden mit 10 Tropfen einer Lösung von 6 Tropfen Salpetersäure in 100 cc. Wasser vermischt.

Fröhde'sches Reagens: gibt ebenfalls mit vielen Pflanzengiften Farbenerscheinungen. — Bereitung: 0·1 *g* Natriummolybdänat wird in 10 cc. reiner concentrirter Schwefelsäure aufgelöst; stets frisch zu bereiten.

Salpetersäure (specifisches Gewicht 1·4), chemisch rein: liefert mit verschiedenen Alkaloiden Färbungen.

Schwefelsäure, chemisch rein, concentrirt: löst viele Alkaloide bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Wärme mit zum Theil sehr bemerkenswerthen Farbenerscheinungen auf.

Vanadin-Schwefelsäure: thut dasselbe. Bereitung: 1 Theil vanadinsaures Ammoniak wird in 200 Theilen reiner, concentrirter Schwefelsäure gelöst.

Zur Abscheidung von Pflanzengiften aus den Objecten werden, wenn eine Untersuchung auf flüchtige Gifte vorangegangen ist, die weinsauren beziehungsweise wieder weinsauer gemachten Destillationsrückstände A. a und b in einer Schale auf dem Wasserbade zu Brei eingedampft, in einen geräumigen Kolben übergeführt und allmählich unter Umschwenken mit etwa dem gleichen Volum 96procentigen Alkohols vermischt.

Ist genügend Material vorhanden, so nimmt man, da bei Untersuchung auf flüchtige Gifte immerhin Zersetzungen von Pflanzengiften zu befürchten sind, besser einen neuen Antheil des Materiales in Arbeit, welches man nach Bedarf zerkleinert, verdünnt oder concentrirt, so dass es einen Brei bildet, den man dann, wie schon angedeutet, in einem Kolben mit Alkohol vermischt.

Der Kolbeninhalt wird nun eine halbe Stunde lang im Wasserbade bei etwa 60° C. extrahirt, die Flüssigkeit durch ein Filter*) abgegossen, durch eine entsprechende Menge neuen Alkohols ersetzt, wieder digerirt und so fort, bis die Auszüge nicht mehr gefärbt sind, die dann nach ihrer Vereinigung vom Alkohol befreit, mit Wasser verdünnt und nach dem Erkalten wieder filtrirt werden.

In diesem Extracte, welcher in erster Linie für die Untersuchung auf Alkaloide und Bitterstoffe bestimmt ist, können sich begreiflicher Weise auch andere Gifte befinden, die späteren analytischen Gruppen angehören, wie z. B. Oxalsäure, Pikrinsäure, Alkalisalze und Metallgifte. Es ist deshalb bei Analysen auf Gift zweckmässig, sich über die An- oder Abwesenheit genannter Substanzen durch qualitative Reactionen zu orientiren. Im Falle des Vorhandenseins von Metallgiften müssten diese vor der Prüfung auf Alkaloide durch Schwefelwasserstoff abgeschieden und das Filtrat durch Kohlensäure von Schwefelwasserstoff befreit werden.

Die weitere Untersuchung dieses Extractes kann nun entweder nach dem Verfahren von Stas-Otto**) oder nach Dragendorff***) geschehen.

---

*) Geht die Filtration schlecht von Statten, so fügt man noch mehr starken Alkohol hinzu.

**) Otto, Anleitung zur Ausmittelung der Gifte. Braunschweig 1884.

***) Dragendorff, Gerichtlich-chemische Ermittelung von Giften. Göttingen 1888.

Das erstere ist das gebräuchlichere; zum Verständnis desselben diene folgende

Uebersicht.

Dem wässerigen Extracte werden entzogen durch Aether	
I. bei saurer Reaction:	II. bei alkalischer Reaction:
Fette, Harze, Farbstoffe und sonstige Verunreinigungen. *Colchicin*, *Digitalin*, *Pikrotoxin*, *Cantharidin.*	*Aconitin*, *Atropin*, *Brucin*, *Chelidonin*, *Codeïn*, *Delphinin*, *Hyoscyamin*, *Narcotin*, *Strychnin*, *Veratin.* — Eventuell *Coniin*, *Nicotin*, überhaupt die Mehrzahl der Pflanzenbasen.

III. dem ammoniakalischen Extracte werden entzogen:	
a. durch Aether:	b. durch Amylalkohol:
Apomorphin	*Morphin* und *Narceïn*

IV. Im Extracte verbleiben und müssen daraus auf andere Weise abgeschieden werden:
Berberin, *Curarin*, *Cytisin* u. a.

Die Ausführung des Stas-Otto'schen Verfahrens geschieht, wie folgt:

I. Die Flüssigkeit wird, weinsauer wie sie ist, in einem verschliessbaren Cylinder wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, derart, dass beide Flüssigkeiten durch öfteres Umstülpen des Cylinders in innigste Berührung mit einander kommen. Sobald sich dann bei ruhigem Stehen die Flüssigkeitsschichten getrennt haben, wird der Aether mit einer Pipette abgehoben und in einem Becherglase verdunstet.

Was dabei übrig bleibt, besteht vorzugsweise aus Fett, Harz, Farbstoffen und anderen Verunreinigungen. Man behandelt diesen Rückstand mit wenig Wasser, filtrirt durch ein kleines nasses Filter und prüft das Filtrat mit Fällungsreagentien, indem man je einen Tropfen Filtrat mit je einem Tropfen des betreffenden Reagenzes auf einem Uhrgläschen zusammenfliessen lässt.

Andererseits verdunstet man Tropfen des Filtrates (Gelbfärbung deutet auf Colchicin) in Porzellanschälchen und bringt auf die Rückstände mittelst eines Glasstäbchens concentrirte reine Schwefelsäure.

Von den hier in Frage kommenden Pflanzengiften gibt:

Colchicin: Gelbfärbung, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure oder eines Körnchens Salpeter in ein schmutziges Violett übergeht; beim Verdünnen mit Wasser entsteht dann eine blassgelbe Flüssigkeit, die beim Uebersättigen mit concentrirter Kali- oder Natronlauge ziegelroth wird. — Es ist ein, dem Colchicin sehr ähnliches Fäulnispepton beobachtet.

Digitalin: Röthliche (braunrothe, schwarzbraune oder braungrüne) Färbung, die auf Zusatz einer Spur Bromwasser in Roth oder Violett übergeht (Grandeau'sche Reaction.)

Pikrotoxin: Orangerothe Färbung; auf Zusatz eines Tropfens Kaliumbichromatlösung entstehen braune Streifen, beim Umrühren mit einem Glasstabe tritt Grünfärbung auf.

Es mag hier gleich darauf hingewiesen werden, dass diese und die folgenden Reactionen nur Hinweise auf die betreffenden Pflanzengifte sind, die somit noch weiter durch Specialreactionen identificirt werden müssen!

An der Stelle, wo Colchicin etc. erwartet werden, kann sich auch *Cantharidin*, der giftige Bestandtheil der spanischen Fliegen, vorfinden. Sein Nachweis stützt sich auf die blasenziehende Wirkung, welche die spanischen Fliegen auf die Haut ausüben.

Schliesslich sei hier noch auf die Möglichkeit des Vorkommens*) von Quecksilberchlorid oder -Cyanid aufmerksam gemacht, die beide aus

*) Falls die Vorprüfung mit Schwefelwasserstoff (S. 409) unterlassen war.

wässerigen Flüssigkeiten (theilweise) in Aether übergehen. Der Rückstand von der Verdunstung des Aetherauszuges reagirt in diesem Falle auf Schwefelwasserstoff.

II. Die mit Aether behandelte weinsaure Flüssigkeit (I) wird nun mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und wiederum mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Absetzen hebt man ihn ab, lässt ihn verdunsten und nimmt den (flüssigen, krystallinischen, amorphen, mehr oder weniger stark alkalischen, zuweilen auch charakteristisch riechenden) Rückstand in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure auf, wobei man einen Ueberschuss von Säure thunlichst vermeidet.

War eins der hier in Frage kommenden Alkaloide zugegen, so befindet es sich jetzt als Salz in der wässerigen Lösung des Aetherverdunstungsrückstandes.

Man prüft sie zunächst tropfenweise mit allgemeinen Alkaloidreagentien in Uhrgläschen, die auf schwarzem Grunde stehen, und lässt sie dann, wenn die Anwesenheit eines Alkaloides im Allgemeinen erwiesen ist, tropfenweise in Porzellanschälchen eintrocknen.

Prüft man dann diese Rückstände in den Schälchen der Reihe nach mit concentrirter reiner Schwefelsäure (Sch.), Erdmann'schem Reagens (E. R.), Fröhde'schem Reagens (F. R.) und concentrirter reiner Salpetersäure (Sa), so beobachtet man bei den wichtigsten der zahlreich hier in Frage kommenden Alkaloide folgende Farbenerscheinungen:

Aconitin:*) Sch: gelb, gelbroth, rothbraun, violett. — E. R.: gelb. — F. R: gelb. — Sa: farblos, gelblich. — Beim Eindampfen mit Phosphorsäure auf dem Wasserbade nach einiger Zeit röthliche, später violette Färbung.

Jürgens'sche Reaction: Die essigsaure Lösung der Substanz gibt mit Jodkalium einen charakteristischen Niederschlag: tafelförmige, an den spitzen Kanten abgestumpfte, mitunter schiefkreuzseitig durchwachsene mikroskopische Krystalle.

Atropin: keine Färbungen. Vitali'sche Reaction: Beim Verdampfen einer Spur der Substanz mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure (auf dem Wasserbade) hinterbleibt ein blassgelber Fleck, der sich nach dem Erkalten auf Zusatz von alkoholischer Kalilauge violett beziehungsweise roth färbt.

Brucin: Sch: farblos. — E. R: roth, gelb. — F. R: roth, gelb. — Sa: roth, orange, gelb. — Die gelb gewordene, mit Wasser verdünnte salpetersaure Lösung färbt sich auf Zusatz von Zinnchlorür violett. Vergl. auch Strychnin.

Chelidonin: Sch: grün, braun, violett. — E. R: grün, blau. — F. R.: grün, blau oder violett, grün.

Codeïn: Sch: farblos, beim Erwärmen oder auf Zusatz einer Spur Eisenchlorid blau. — E. R: ebenso. — F. R: gelblich, grün, blau. — Sa: braunroth oder gelb. — Codeïn geht beim Erhitzen mit Salzsäure in Apomorphin über und gibt dann die Pellagri'sche Reaction.

Delphinin: Sch: rothbraun. — E. R: ebenso, bräunlich. — F. R: dunkelbraun, roth. — Sa: gelb. — Grandeau'sche Reaction: Wird die Lösung der Substanz in concentrirter Schwefelsäure mit einem in Bromwasser getauchten Stäbchen umgerührt, so tritt eine violette beziehungsweise rothe Färbung ein.

Hyoscyamin: siehe Atropin.

Narcotin: Sch: grünlich, gelb. — E. R: roth. — F. R: grün, gelb, roth. — Sa: farblos.

Strychnin: Sch: farblos, beim Umrühren mit einem Körnchen Kaliumbichromat: violette Streifen. — E. R: farblos. — F. R: ebenso — Sa: gelb. — Neben Brucin erkennt man Strychnin und umgekehrt wie folgt: Die farblose Lösung des Alkaloïds in concentrirter Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz eines Körnchens Salpeter roth (Brucin), orange, gelb und dann, beim Verreiben mit einem Körnchen Kaliumbichromat, violett (Strychnin).

Veratrin: Sch: gelb, orange, roth. — E. R: ebenso, aber schnellerer Farbenwechsel. — F. R: ebenso. — Sa: gelb. — Gibt die Grandeau'sche und Vitali'sche Reaction. — Die gelbe Lösung in concentrirter Schwefelsäure färbt sich beim Verreiben mit etwas gepulvertem Rohrzucker grün, blau, fast schwarz.

---

*) Pseudaconitin (englisches Aconitin) gibt obige Farbenreactionen nicht; der mit Jodkalium erzeugte Niederschlag ist nadelförmig. Es zeigt die Vitali'sche Reaction (s. bei Atropin.)

Ausser den genannten Alkaloiden können sich hier vorfinden: Chinin, Cocain, Coniin (wenn die Untersuchung auf flüchtige Gifte A. b unterblieb), Coffeïn, Emetin, Nicotin (siehe Coniin), Pilocarpin u. a. m., auf die hier nicht näher eingegangen werden kann.

Collisionen mit Ptomaïnen sind beobachtet beim: Atropin, Coniin, Delphinin, Nicotin und Strychnin.

III. Die mit Aether erschöpfte alkalische Flüssigkeit (II) wird mit Chlorammonium ammoniakalisch gemacht*) und wenn Apomorphin (s. u.) in Frage kommt, erst mit Aether, dann mit Amylalkohol geschüttelt.

Ist aber auf dieses Alkaloïd keine Rücksicht zu nehmen, so schüttelt man die ammoniakalische Flüssigkeit sogleich mit Amylalkohol.

Im Aether-Verdunstungs-Rückstande kann**) enthalten sein:

Apomorphin: Verräth sich in der Regel schon vorher durch seine in Aether löslichen farbigen Zersetzungsproducte. Beim Verdunsten des Aetherauszuges hinterbleibt es als grüner Rückstand. Reactionen: Sch: farblos, auf Zusatz eines Körnchens Salpeter sofort und schon bei gewöhnlicher Temperatur blutroth. — E. R. blutroth. — F. R: grün oder violett. — Sa: violettroth, rothbraun, braunroth. — Pellagri'sche Reaction: Die mit Natriumbicarbonat schwach alkalisch gemachte Lösung färbt sich auf vorsichtigen Zusatz von Jodtinctur grün und gibt beim Schütteln mit Aether an diesen einen rothen Farbstoff ab; die wässerige Flüssigkeit bleibt grün.

Im Verdampfungsrückstande des Amylalkoholauszuges ist zu suchen:

Morphin: Die schwefelsaure Lösung mit Chloroform und einem Körnchen Jodsäure oder Kaliumjodat geschüttelt scheidet Jod ab, welches sich im Chloroform mit violetter Farbe löst.

Diese Reduction der Jodsäure kann aber auch einen anderen Grund haben und z. B. durch arsenige Säure oder deren Salze (die aus wässeriger Lösung in Amylalkohol übergehen) veranlasst sein.***) Ihre Anwesenheit wird durch den gelben Niederschlag erkannt, welchen Schwefelwasserstoff in der fraglichen Morphinlösung hervorruft.

Um in einem solchen Falle auf Morphin zu prüfen, müsste das Filtrat vom Schwefelarsen nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs mit Ammoniak alkalisch und wieder mit Amylalkohol ausgeschüttelt werden, dessen Verdampfungsrückstand, wenn es Morphin enthält, folgende Reactionen gibt: Sch: farblos, auch auf Zusatz eines Körnchens Salpeter. Fügt man letzteren erst nach 24 Stunden oder nach halbstündigem Erhitzen auf 100° C hinzu (wobei Morphin in Apomorphin übergeht), so tritt blutrothe Färbung ein. — E. R: farblos. — F. R: violett, blau, grün, gelb, blassroth. — Sa: blutroth, gelb; die gelb gewordene Lösung färbt sich auf Zusatz von Zinnchlorür nicht violett (vergl. Brucin).

Man hüte sich vor Verwechselung mit morphinänlichen Ptomaïnen.

Narceïn: Sch: graubraun, bei gewöhnlicher Temperatur nach mehreren Stunden, beim Erwärmen aber sogleich roth. E. R: gelb, braungelb, beim Erwärmen dunkelorange. — F. R: braungrün, später grün und roth; beim Erwärmen rasch kirschroth, beim Erkalten zuweilen vom Rande aus blau. Sa: wie E. R. — Jodwasser färbt Narceïn in Substanz blau.

IV. Die ammoniakalische Flüssigkeit (III) wird mit Kohlensäure behandelt, über Sand zur Trockne verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol oder Chloroform ausgezogen. Was nach dem Verdunsten hinterbleibt, wird mit warmen Wasser behandelt, filtrirt, zur Trockne verdunstet und wieder in absolutem Alkohol gelöst.

Gibt der nun verbleibende Rückstand allgemeine Alkaloidreactionen, so können Reste von Narceïn (wenn dies bei III nachgewiesen war), Berberin, Curarin, Cytisin u. a. vorliegen.

Berberin: Sch: olivengrün. F. R: braungrün, violett, braun. — In der alkoholischen Lösung erzeugt Jodjodkalium einen flimmernden Niederschlag von grünglänzenden, rothbraun durchscheinenden Krystallen.

Curarin: Die Lösung der Substanz in concentrirter Schwefelsäure gibt mit Kalciumbichromat eine dem Strychnin ähnliche Reaction (blaue Streifen).

---

*) $NH_4Cl + NaOH = NH_3 + NaCl + H_2O$.

**) Spurenweise auch Morphin.

***) Falls die Vorprüfung mit Schwefelwasserstoff (S. 409) unterblieben ist.

Cytisin: Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz von Salpetersäure orange.

Alle vorstehenden Angaben und Reactionen haben, wie nochmals betont werden muss, nur diagnostischen Werth; die weitere Identificirung hat an der Hand specieller Werke*) und der einschlägigen Litteratur zu erfolgen.

b) Andere durch Extraction isolirbare Gifte.

Oben ist schon angedeutet worden, dass sich in dem durch Alkohol bereiteten, zunächst zur Untersuchung auf Alkaloide und Bitterstoffe dienenden, Extracte auch andere Gifte befinden können, die man im allgemeinen auch in wässerigen (neutralen oder sauren) Auszügen der Objecte antreffen wird. Besonders erwähnt mögen werden:

Pikrinsäure: geht beim Schütteln des sauren Extractes in Aether über und hinterbleibt beim Verdunsten als gelber Rückstand, dessen wässerige Lösung Wolle und Seide echt gelb färbt. — Auf demselben Principe beruht auch der Nachweis verschiedener anderer Theerfarbstoffe.

Oxalsäure (Kleesalz): kenntlich an dem weissen Niederschlage, welchen Calciumacetat oder Chlorcalcium und Natriumacetat liefert. Derselbe ist mikroskopisch und chemisch mit Calciumoxalat zu identificiren.

Barymverbindungen: Soweit dieselben in Wasser und verdünnter Salzsäure löslich sind, erkennt man sie an dem weissen Niederschlage, welchen Gypslösung in dem salzsauren oder mit Salzsäure angesäuerten wässerigen Extracte hervorruft. Dieser Niederschlag (Baryumsulfat) bedarf noch weiterer Identificirung. — Aetzbaryt reagirt stark alkalisch.

Metallgifte: Dieselben sind auf extractivem Wege (ohne vorgängige Zerstörung der Objecte) meist nicht nachweisbar, doch wird man nicht unterlassen, den einmal vorhandenen wässerigen oder sauren Extract probeweise auf sein Verhalten gegen Schwefelwasserstoff zu prüfen. Die endgiltige Prüfung auf Metallgifte geschieht erst nach der Desorganisirung des Untersuchungsmaterials (s. w. u.).

Schliesslich würden auch *Kaliumchlorat* und andere *Alkalisalze* im wässerigen Extracte zu suchen sein.

c) Aetzende Alkalien und Säuren.

Auf Gifte dieser Art wird man nur in dem Falle und dann gleich von vornherein untersuchen, wenn die stark alkalische oder saure Reaction der Objecte die Anwesenheit freier Alkalien oder Säuren erwarten lässt.

Alkalien: Reagirt ein Object stark alkalisch, so kann es Aetzalkalien, sowie Aetzbaryt oder auch Aetzkalk, oder Alkalicarbonate enthalten. Man versetzt den Extract, wenn er nicht merklich gefärbt ist, mit einigen Tropfen Phenolphtaleïnlösung (1:100) und dann mit einem Ueberschusse von Chlorbaryum.

Bleibt die Flüssigkeit beim Umschütteln roth, so sind Aetzalkalien vorhanden, tritt dagegen vollständige Entfärbung ein, so rührte die anfängliche alkalische Reaction nur von Alkalicarbonaten her, die allerdings durch Einwirkung von Luft aus Aetzalkalien entstanden sein können.

In gefärbten Extracten ist die Phenolphtaleïnreaction nicht zu erkennen; man prüft in einem solchen Falle (vor und nach dem Zusatz von Chlorbaryum) mit rothem Lakmuspapier.

Ob Kali, Natron oder Ammoniak vorliegt, entscheidet man durch die bekannten qualitativen Reactionen.

Säuren: Auch hier ist die Hauptfrage die, ob die saure Reaction des Objectes von freier Säure und zwar von Mineralsäure**) herrührt? Zu diesem Zwecke fügt man zur zu prüfenden Flüssigkeit einige Tropfen sehr verdünnter Lösung von Methylviolett. Sind freie Mineral-

*) Otto, Anleitung zur Ausmittelung der Gifte. Braunschweig 1884. — Dragendorff, Gerichtl. chem. Ermittelung der Gifte. Göttingen 1888. — Baumert, Lehrbuch der gerichtlichen Chemie. Braunschweig 1893.

**) Conc. Essigsäure (Eisessig) ist auch ein ätzendes Gift; es wird leicht an seinem Geruche erkannt und durch Destillation mit Wasserdampf abgeschieden.

säuren (Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure) vorhanden, so geht das Violett in Grün oder Blau über, andernfalls (bei Gegenwart organischer Säuren) bleibt der Farbstoff unverändert.

C. Untersuchung auf Gifte, die gewöhnlich erst nach Zerstörung des Untersuchungsmateriales abgeschieden werden können (Metallgifte).

Allerdings finden sich gewisse Metallsalze, wie schon (S. 413) erwähnt wurde, gelegentlich in dem wässerigen oder sauren Auszuge der Untersuchungsobjecte; Quecksilberchlorid und Quecksilbercyanid lassen sich sogar mit Alkohol oder Aether extrahiren. In den meisten Fällen aber und wenn man des Erfolges vollständig sicher sein will, muss das Metallgift durch tiefgreifende Zerstörung des organischen Materiales erst so weit freigelegt werden, dass es regelrecht abgeschieden und mit Bestimmtheit nachgewiesen werden kann; denn es ist bekannte Thatsache, dass die Reactionen verschiedener Metalle durch die Gegenwart organischer Stoffe gestört oder ganz aufgehoben werden.

Die Zerstörung des organischen Beiwerks kann auf verschiedene Weise bewirkt werden.

Massgebende Gesichtspunkte dabei sind die Grösse und sonstige Beschaffenheit des Objectes, sowie die Flüchtigkeit oder Nichtflüchtigkeit des zu suchenden Metalles.

Ist verhältnismässig wenig organische Substanz zu entfernen und ein in der Hitze nicht flüchtiges Metall zu erwarten, so kann das Object oder sein Verdampfrückstand verascht oder, falls dabei Verflüchtigung des Metalles zu befürchten wäre, mit Salpeter vermischt und verpufft*) werden.

Das gebräuchlichste, bei allen Objecten und Metallgiften anwendbare Verfahren, namentlich grössere organische Massen zu zerstören, ist folgendes:

Das nöthigenfalls zerkleinerte oder durch Eindampfen concentrirte Untersuchungsmaterial — beziehungsweise alle, durch Reagentien noch nicht wesentlich veränderten, aber von Alkohol, Aether u. dergl. befreiten Rückstände aus den vorhergegangen analytischen Operationen A. und B. — werden mit arsenfreier concentrirter Salzsäure zu einem dünnen Brei angerührt, mit etwa 1 *g* Kaliumchlorat vermischt und in einer Porzellanschale oder in einem Kolben auf dem Wasserbade allmählich erhitzt.**)

Man fügt nun nach und nach kleine Quantitäten von Kaliumchlorat und nach Bedarf auch Wasser und Salzsäure hinzu, bis der Gefässinhalt (durch das sich entwickelnde Chlor beziehungsweise dessen stark oxydirende Wirkungen) in der Hauptsache gelöst ist und eine helle (gelbe) Flüssigkeit darstellt, die bei weiterem Erhitzen (auch ohne Kaliumchloratzusatz) hell bleibt.

Nach Entfernung des rückständigen Chlorgases durch einen lebhaften Kohlensäurestrom wird die (nöthigenfalls mit heissem Wasser ziemlich stark verdünnte) Lösung (I) vom Ungelösten (II), welches ausgewaschen und zur späteren Untersuchung beiseite gestellt wird, durch Filtration getrennt.

---

*) Durch portionsweises Eintragen der trocknen Mischung in einen glühenden Porzellantiegel.

**) Diese Arbeiten sind selbstverständlich nur in einem sehr gut ventilirten Digestorium auszuführen.

Uebersicht

Zerstörung des Objectes durch Kaliumchlorat und Salzsäure.

- I. Lösung
  Behandlung mit Schwefelwasserstoff
  - Niederschlag mit Schwefelammon digeriren
    - Filtrat: Arsen, Antimon Zinn.
    - Rückstand: mit Salpetersäure erwärmen
      - Filtrat: Blei, Kupfer Wismut (Cadmium).
      - Rückstand: Quecksilber.
  - Filtrat: mit Schwefelammon oder Natriumacetat versetzen
    - Niederschlag: Zink
    - Filtrat: Chrom.
- II. Ungelöst
  Chlorblei
  Chlorsilber

  Bleisulfat
  Baryumsulfat

  Zinnober
  Chromoxyd.

I. Untersuchung der Lösung.

Sie kann Arsen, Antimon, Baryum, Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Quecksilber, Wismut, Zink und Zinn enthalten (abgesehen von den gewiss sehr seltenen Fällen von Vergiftungen mit Nickel-, Gold-, Platinsalzen u. s. w.).

Gibt die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure oder Gypswasser probeweise versetzt eine weisse Fällung oder Trübung, so liegen wahrscheinlich Baryum- oder Bleiverbindungen vor, während eine bei reichlicher Verdünnung mit Wasser sich zeigende Abscheidung auf Wismut oder Antimon hindeutet.

Ist gegebenenfalls ein derartiger Anhaltspunkt vorhanden, so wird man denselben natürlich weiter verfolgen, im übrigen aber systematisch, wie folgt, vorgehen.

Die noch warme oder im Wasserbade wieder erwärmte (in einem Kolben befindliche) Lösung (I) wird mit arsenfreiem Schwefelwasserstoff gesättigt und dann bis zur Klärung der Ruhe überlassen, wobei sich in derartigen Flüssigkeiten stets ein Niederschlag bildet, auch wenn kein Metallgift vorhanden ist.

1. Prüfung auf Arsen, Antimon, Zinn: Der, wie angegeben, erhaltene Schwefelwasserstoffniederschlag wird auf dem Filter, auf welchem er sorgfältig gesammelt und mit Wasser gewaschen ist, mit warmem gelben Schwefelammonium behandelt, bis dieses vollkommen hell und klar abläuft.

Während das Filter nebst Rückstand zur Prüfung auf Quecksilber etc. aufbewahrt bleibt, wird das Filtrat in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand vorsichtig mit rauchender Salpetersäure oxydirt und zuletzt mit einem Gemisch von Natriumcarbonat und Natriumnitrat (1:2) zum Schmelzen erhitzt, wobei die letzten Reste von organischen Beimengungen beseitigt werden.

Die erkaltete Schmelze wird mit Wasser aufgeweicht beziehungsweise aufgelöst, die Lösung mit Kohlensäure behandelt und von einem etwa ungelöst bleibenden Rest durch ein kleines Filter (welches zur Untersuchung auf Antimon und Zinn dient) getrennt.

Arsen: Das Filtrat wird mit arsenreiner verdünnter Schwefelsäure stark sauer gemacht und über Drahtnetz so weit eingedampft, dass dicke weisse Dämpfe von Schwefelsäure entweichen, der Rückstand nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt und im Marsh'schen Apparate auf Arsen geprüft.

Antimon: Der etwa ungelöst gebliebene Theil der obigen Schmelze wird sammt Filter in einem Porzellantiegel verascht und mit Cyankalium geschmolzen. Hinterbleibt beim Lösen dieser Schmelze ein dunkler oder grauer, schwammiger oder kugeliger Rückstand, der sich in verdünnter Salzsäure nicht löst, so kann derselbe Antimon sein und

ist, nachdem er in Königswasser (1 Volum Salpetersäure und 3 Volumen Salzsäure) gelöst worden, näher darauf zu untersuchen.

Zinn: Löst sich der metallische Rückstand der Cyankaliumschmelze in verdünnter Salzsäure auf, so kann er aus Zinn bestehen, worüber die weitere Untersuchung der salzsauren Lösung Aufschluss gibt.

2. Prüfung auf Quecksilber, Blei, Kupfer, Wismut. Der bei Behandlung mit Schwefelammonium ungelöst gebliebene Theil des Schwefelwasserstoffniederschlages (I 1.) wird sammt Filter in einer Kochflasche mit Salzsäure unter Beifügung von etwas Kaliumchlorat erwärmt, bis auch das Filter im Wesentlichen gelöst ist.

Leitet man dann in die filtrirte und durch Waschwasser verdünnte Flüssigkeit, welche nicht mehr nach Chlorgas riechen darf, Schwefelwasserstoff, so gibt sich die Anwesenheit eines Metalles durch einen, in der Regel schwarzen oder dunkelbraunen Niederschlag kund.

Quecksilber: Der schwarze pulverige Niederschlag ist, wenn er aus Schwefelquecksilber besteht, in Salpetersäure selbst beim Erwärmen nicht löslich; in Königswasser löst er sich und gibt die bekannten Quecksilberreactionen.

Blei: Die salpetersaure Lösung des schwarzen Niederschlages hinterlässt beim Eindampfen mit verdünnter Schwefelsäure einen weissen pulverigen Rückstand, der sich in Ammoniak bei Gegenwart von Weinsäure löst und beim Schmelzen mit Cyankalium Bleikügelchen liefert.

Kupfer: Die zum Zwecke der Prüfung auf Blei mit Schwefelsäure eingedampfte salpetersaure Lösung des Schwefelwasserstoffniederschlages ist blau; auf Zusatz von Ammoniak entsteht eine blaugrüne Fällung, die sich auf weiteren Zusatz von Ammoniak mit lasurblauer Farbe wieder löst.

Wismut: Die eingedampfte salpetersaure Lösung des Schwefelwasserstoffniederschlages ist farblos und gibt beim Verdünnen mit (salmiakhaltigem) Wasser einen weissen Niederschlag. Wismut ist zwar kein Gift, wird aber arzneilich angewendet und deshalb gelegentlich bei Analysen auf Metallgifte angetroffen.

Cadmium: Ist sofort an der gelben Farbe des Schwefelwasserstoffniederschlages kenntlich, kommt aber bei toxikologischen Analysen nur in seltenen Ausnahmefällen vor.

3. Prüfung auf Baryumverbindungen. Das Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlage (I 1.), der auf Arsen, Antimon, Zinn, Quecksilber, Blei, Kupfer etc. untersucht wurde wird, wenn es nicht schon gleich zu Anfang geschehen ist, probeweise mit verdünnter Schwefelsäure oder besser mit Gypslösung versetzt.

Entsteht selbst nach einiger Zeit in der erwärmten und erforderlichenfalls noch mehr verdünnten Probe keine weisse Fällung, so sind Baryumverbindungen nicht vorhanden. Andernfalls wird die ganze Flüssigkeit, wie die Probe, behandelt, der Niederschlag nach dem Absetzen auf einem Filter gesammelt und auf Baryumsulfat untersucht.

4. Prüfung auf Zink und Chrom. Die keine Baryumverbindungen enthaltende oder vom Baryumsulfat abfiltrirte Lösung (3.) wird nunmehr mit Ammoniak alkalisch gemacht, mit Schwefelwasserstoff behandelt und dann mit Essigsäure angesäuert.

Hat sich nach einiger Zeit der Niederschlag (ein solcher entsteht hier immer) abgesetzt, so filtrirt man ihn ab,*) röstet ihn nach dem Trocknen in einem Porzellantiegel, löst den Rückstand in wenig verdünnter Schwefelsäure auf und kocht die Lösung mit Natriumacetat, welches in solcher Menge zuzusetzen ist, dass die Flüssigkeit keine freie Schwefelsäure mehr enthält (Prüfung mit Methylviolett S. 413).

Gibt die jetzt essigsaure, nöthigenfalls filtrirte, Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff einen weissen Niederschlag, so ist Zink vorhanden.

Die obige, bei ammoniakalischer Reaction mit Schwefelwasserstoff behandelte, dann essigsauer gemachte und vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit, welche zur Untersuchung auf Chrom bestimmt ist, wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Salpeter gemischt und portionsweise in einen glühenden Porzellantiegel eingetragen. Hinterbleibt dabei eine gelbe und in

*) Das Filtrat dient zur Untersuchung auf Chrom.

Wasser sich mit gelber Farbe lösende Schmelze, so ist dadurch die Gegenwart von Chrom erwiesen.

II. Untersuchung des Ungelösten.

Was sich bei der Zerstörung des Objectes mittelst Salzsäure und Kaliumchlorats nicht gelöst hat, kann (ausser Fett und sonst nicht weiter in Betracht kommenden organischen Rückständen) unlösliche Metallverbindungen (Zinnober, Chromoxyd) oder unlöslich gewordene Umsetzungsprodukte von Metallgiften (Chlorsilber, Blei- oder Baryumsulfat) enthalten.

Die von etwa vorhandenen reichlicheren Fettmengen durch Auskochen mit Wasser befreiten und dann getrockneten Lösungsrückstände, in welchen Zinnober*) sich durch seine Farbe kenntlich machen würde, werden verascht und darauf mit einem Gemisch von Soda und Salpeter geschmolzen.

Was sich nach dem Erkalten der Schmelze in Wasser nicht löst, wird sorgfältig ausgewaschen und mit verdünnter Salpetersäure behandelt.

Gibt diese Lösung mit Salzsäure einen weissen, in Ammoniak löslichen flockigen Niederschlag, so ist Silber vorhanden, was bei toxikologischen Analysen allerdings nur sehr vereinzelt vorkommen wird.

Eine andere Probe der Lösung versetzt man mit verdünnter Schwefelsäure. Entsteht dadurch ein weisser Niederschlag, so kann derselbe Bleisulfat oder Baryumsulfat sein; im ersteren Falle löst er sich in Ammoniak bei Gegenwart von Weinsäure, im letzteren Falle aber nicht.

D. Untersuchung von Blut auf Gifte.

Vom gerichtlich-chemischen Standpunkte interessirt das Blut in doppelter Hinsicht: erstens als Object bei Vergiftungsfällen und zweitens als Gegenstand des Nachweises beim blutigen Mord oder Mordversuch.

Untersuchung auf Gift nach Kobert: Eine Probe des zu untersuchenden Blutes wird in der 3—5fachen Menge Wasser gelöst, nöthigenfalls mit Essigsäure genau neutralisirt und mit chemisch reinem Zinkstaub, dessen Menge $^1/_4$—$^1/_2$ des Gewichtes vom angewandten Blut beträgt, in einer gut verschlossenen Flasche energisch geschüttelt. Wird beim Absetzen eine helle Schicht sichtbar, so filtrirt man die Flüssigkeit (die ausser dem Blutfarbstoff noch sämmtliche Bestandtheile enthält) ab und prüft das wasserhelle Filtrat (nach Abscheidung gelösten Zinks durch Schwefelnatrium) auf seine Wirkung, indem man eine Probe davon einem kleinen Thiere einspritzt.

Treten Vergiftungssymptome auf, so scheidet man aus einer andern Probe des Filtrates das Eiweiss in bekannter Art durch Ferrocyankalium und Essigsäure ab und prüft die filtrirte und neutralisirte Flüssigkeit wieder auf ihre Wirkung. Bleibt diese jetzt aus, so war das Gift ein Eiweissstoff (Toxalbumin), ist aber die Giftwirkung noch vorhanden, so liegt ein chemisches Gift vor, welches in der, von Farbstoff und Eiweiss befreiten Blutlösung in üblicher Weise nachgewiesen werden kann.

Die meisten forensischen Blutuntersuchungen sind spectroskopische und gründen sich auf die Veränderungen, welche der Blutfarbstoff (Oxyhämoglobin) bei Vergiftungen sowohl wie auch extra corpus erleidet.

Normales Blut: Betrachtet man eine mit Wasser stark verdünnte (etwa 0·2 procentige) Blutlösung im Spectroskope, so zeigen sich 2 schwarze Streifen (Absorptionsbänder) im gelbgrünen Theile des Spectrums (bei der Fraunhofer'schen Linie *D*.); es ist das Oxyhämoglobinspectrum, dasjenige des normalen Blutfarbstoffs.

Lässt man diese Blutlösung gut verstöpselt im Dunklen an einem warmen Orte stehen und beobachtet sie dann nach 6—24 Stunden wieder, so zeigt sie nicht mehr das normale Oxyhämoglobinspectrum, sondern das Spectrum des reducirten Hämoglobins: nur einen schwarzen Streifen etwa an derselben Stelle, wo sich früher die zwei Absorptionsbänder des Oxyhämoglobins befanden.

---

*) Derselbe kann wegen seiner Unlöslichkeit nicht als Gift betrachtet werden, ebenso die ganz unlösliche Form des Chromoxyds in diesen Rückständen.

Der Grund für diese Veränderung des Spectrums liegt in der Umwandlung des Oxyhämoglobins in reducirtes Hämoglobin durch Selbstreduction.

Blausäureblut: Unterscheidet sich spectroskopisch vom normalen Blute dadurch, dass es die Eigenschaft der Selbstreduction verloren hat, d. h. es zeigt auch nach Stunden und Tagen, wie anfangs, das Oxyhämoglobinspectrum.

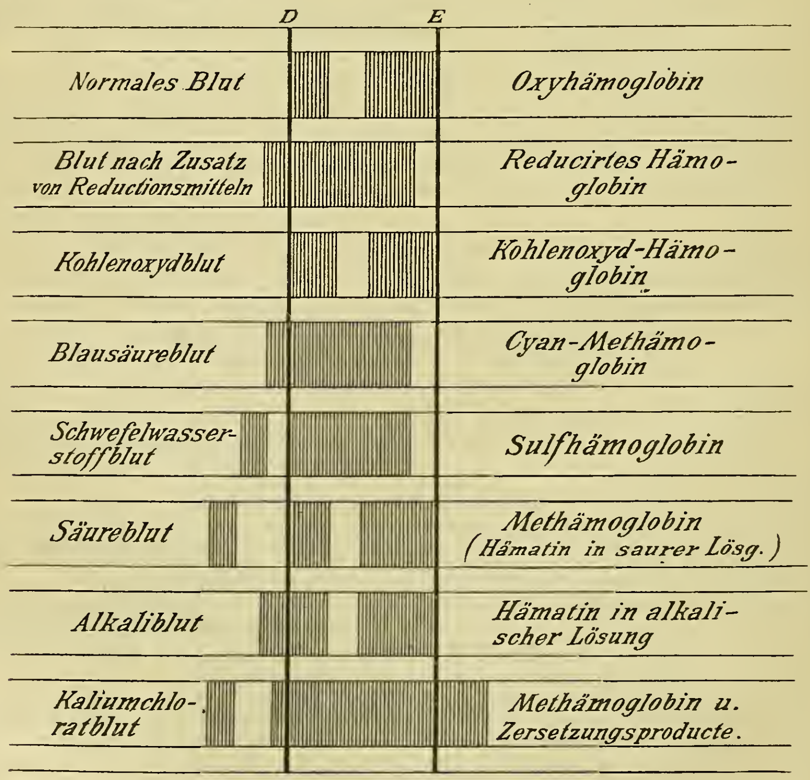
Zum Vergleiche führt man neben dem Versuche mit dem zu prüfenden Blute noch einen ganz analogen mit normalem Säugethierblute aus. Zeigt ersteres im Laufe von 24 Stunden oder nach noch längerer Zeit dieselbe spectroskopische Veränderung wie das letztere, nämlich das Spectrum des reducirten Hämoglobins, so ist Blausäure nicht vorhanden.

Eine andere, ebenfalls von Kobert *) angegebene Methode zur Erkennung von Blausäureblut beruht auf der Umwandlung des normalen Blutfarbstoffs, des Oxyhämoglobins, in Cyanmethämoglobin, dem (beiläufig bemerkt) das Blausäureblut, namentlich dasjenige der Magenwandungen und der Todtenflecke seine hellrothe Färbung verdankt.

Gleichstarke (etwa 1procentige) Lösungen von neutralem und von zu prüfendem Blute werden tropfenweise unter Umschütteln mit frisch bereiteter 0·1procentiger Ferricyankaliumlösung (rothem Blutlaugensalz) versetzt: Blausäureblut bleibt roth (Cyanmethämoglobin), blausäurefreies Blut wird gelb (Methämoglobin).

Auf diese Weise erkennt man die Blausäure auch im Harn, wenn derselbe Blut enthält (Blutharn) oder wenn man ihn zu etwa 1 Proc. mit normalem Blut versetzt.

Kohlenoxydblut: Zeigt in stark verdünnter (etwa $^1/_2$procentiger) Lösung im gelbgrünen Felde des Spectrums zwei schwarze Absorptionsbänder, wie das normale Blut, beziehungsweise das Oxyhämoglobinspectrum. Während aber letzteres auf Zusatz von Schwefelammonium in kurzer Zeit in das Spectrum des reducirten Hämoglobins, d. h. in einen schwarzen Streifen übergeht, bleibt bei Kohlenoxydblut auch nach Zusatz von Schwefelammonium das scheinbare Oxyhämoglobinspectrum bestehen, weil es in Wirklichkeit gar kein Oxyhämoglobinspectrum, sondern ein Kohlenoxydhämoglobinspectrum ist.



*) Ueber Cyanmethämoglobin und den Nachweis der Blausäure. Mit einer Farbentafel. Stuttgart 1891.

Da die Leuchtgasvergiftung im Wesentlichen eine Kohlenoxydvergiftung ist, so ist sie auf die angedeutete Weise spectroskopisch nachweisbar. Dieselbe Methode kann man auch zur Erkennung von Kohlenoxyd in geschlossenen Räumen benutzen.

Zu letzterem Zwecke saugt man die Luft des betreffenden Raumes langsam mittelst eines Aspirators durch einen, mit stark verdünnter Blutlösung gefüllten Liebig'schen Kugelapparat (für Elementaranalysen) oder man giesst eine mit Wasser gefüllte grosse Flasche in dem betreffenden Zimmer aus und schüttelt dann die in der Flasche befindliche Luft mit verdünnter Blutlösung, welche nachher spectroskopisch auf Kohlenoxyd untersucht wird.

Eine ganze Reihe von Giften: Säuren, Alkalien, Schwefelwasserstoff u. s. w. lassen sich mehr oder weniger leicht im Blute mittelst des Spectralapparates erkennen.

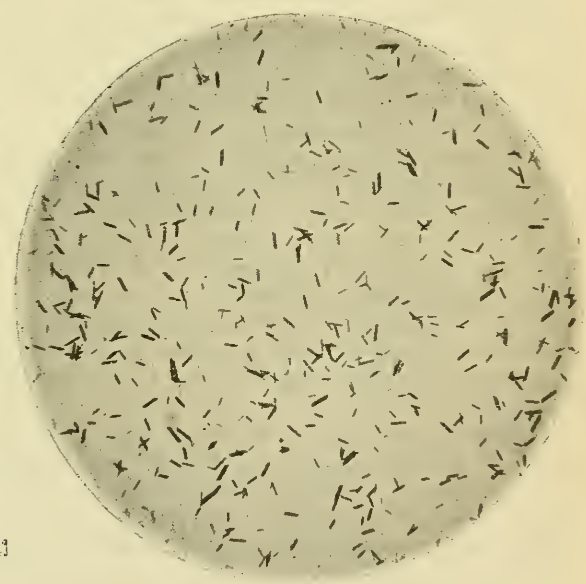
II. Gerichtlich-chemische Untersuchungen anderer Art.

A. Nachweis von Blut und Erkennung von Blutflecken.

Sehr häufig kommt der gerichtliche Experte in die Lage, Blut (z. B. in Wasser) nachweisen oder verdächtige Flecke auf Kleidern, Wäsche, verschiedenen (hölzernen oder metallenen) Gegenständen, Fussboden etc. mit Blutflecken identificiren zu müssen: eine Aufgabe, die entweder spectroskopisch oder mikroskopisch gelöst werden kann.

Zu ersterem Zwecke muss der vermeintliche Blutfarbstoff sich in Lösung befinden oder durch Extraction der betreffenden Flecke mit Wasser in Lösung gebracht werden.

Zeigt dieselbe (nach dem Schütteln mit Luft) im Spectroskope das Oxyhämoglobinspectrum, nach Zusatz von Schwefelammonium das Spectrum des reducirten Hämoglobins und nach abermaligem Schütteln mit Luft wieder das Oxyhämoglobinspectrum, so ist dadurch die Anwesenheit von Blut erwiesen.



Häminkrystalle nach einem Mikrophotogramm des Verfassers.

Zum mikroskopischen Nachweise von Blut eignen sich unter Umständen sehr gut die Blutkörperchen, ihre Isolirung aber gelingt, namentlich bei älteren Blutflecken, oft nicht mehr.

In solchen Fällen hat man, wie überhaupt beim Nachweise von Blutsubstanz, selbst wenn diese nur in Spuren vorhanden ist, in den Teichmann-schen Blut- oder Häminkrystallen ein selten versagendes, werthvolles Hilfsmittel.

Um diese herzustellen, wird der ausgeschnittene Fleck oder die von festen Gegenständen abgeschabte fragliche Blutsubstanz mit Wasser unter Durchleiten von Kohlensäure extrahirt und die klare Lösung tropfenweise auf einem Objectträger bei sehr gelinder Wärme eingetrocknet. Auf den Rückstand bringt man ein winziges Körnchen Kochsalz, legt ein Deckgläschen darauf, und lässt von der Seite her unter dieses einen Tropfen Eisessig fliessen und erwärmt den Objectträger über einem kleinen Flämmchen, bis Lösung erfolgt, die man dann ganz allmählich verdunsten lässt.

Nach nöthigenfalls wiederholtem Lösen in Eisessig und Verdunsten der Lösung sieht man dann, wenn wirklich Blutsubstanz vorliegt, ganz eigenartige, stäbchenförmige, oft kreuzweise übereinander gelagerte Gebilde, eben die Häminkrystalle (vergl. Microphotogramm), zu deren Herstellung noch verschiedene andere Vorschriften existiren. Die Hauptvorbedingung aber ist stets die erforderliche Uebung und Geschicklichkeit.

Zur Darstellung TEICHMANN'scher Blutkrystalle kann auch der Niederschlag benutzt werden, den concentrirte Chloralhydratlösung oder Zinkacetat aus (im letzteren Falle essigsauren) wässerigen Blutlösungen ausscheidet

Gerichtsseitig oft gestellte Fragen nach dem Alter von Blutflecken sind experimentell mit einiger Sicherheit nicht zu beantworten und was die, auf der verschiedenen Form und Grösse der Blutkörperchen beruhende, Unterscheidung von Menschen- und Thierblut anbetrifft, so ist das eine Frage, die zur Competenz des Anatomen gehört.

B. Ermittelung von Schriftfälschungen.

Zum Zwecke der Täuschung werden Schriftstücke in mannigfacher Art gefälscht, indem Zahlen, Buchstaben, Worte durch Tinte oder Tusche verändert, mechanisch (durch Radirung) oder chemisch (durch Säure, Chlor u. dergl.) entfernt oder endlich auch nach ihrer Entfernung durch andere ersetzt werden. Zuweilen werden ganze Sätze nachträglich hinzugefügt oder Schriftstücke überhaupt beseitigt und durch äusserlich ähnliche, inhaltlich aber ganz verschiedene substituirt.

In solchen und ähnlichen Fällen wünscht der Richter zu wissen, ob verdächtige Stellen im Papier durch Radirung oder durch Einwirkung von Chemikalien entstanden sind, ob sich verschiedene Tinten nachweisen lassen, ob alle Theile des Schriftstückes gleichen oder verchiedenen Alters sind oder ob endlich ein Document ein bestimmtes Alter besitze oder ob es jüngeren Datums sei?

Mit derartigen, ganz besondere Geschicklichkeit und Erfahrung erfordernden Gutachten werden meist specielle Schriftsachverständige*) betraut, denen es auch obliegt, Handschriften zu vergleichen, beziehungsweise zu identificiren.

Bei der chemischen Prüfung von Schriftstücken müssen diese möglichst geschont und namentlich dürfen die verdächtigen Stellen nicht unleserlich gemacht werden. Auf alle Fälle empfiehlt es sich, ein solches Schriftstück oder wenigstens die fraglichen Stellen zu photographiren, zumal die photographische Platte ein äusserst empfindliches Reagens auf Farbenunterschiede ist. Eine Fälschung kann dadurch unter Umständen allein schon ermittelt werden.

Radirte Stellen sind unter dem Mikroskope oder bei Betrachtung gegen das Licht im allgemeinen leicht zu erkennen, selbst wenn ihre rauhe Oberfläche durch Glätten oder Bestreichen mit Leim, Gummi- oder Harzlösungen entfernt worden ist. Joddämpfen ausgesetzt färben sich Radirungen gelbbraun oder braunviolett, jedenfalls dunkler als nicht radirte Stellen.

Feucht gewesene und dann wieder getrocknete Theile eines Schriftstückes werden im Joddampfe blau.

Radirte Bleistiftschrift wird dadurch ebenfalls augenfällig, während radirte Tintenschrift durch Bepinseln mit Gerbsäurelösung wieder hervorgerufen werden kann.

Chemisch ausgelöschte Tintenschriftzüge lassen sich bedingungsweise durch Behandlung mit Gerbsäurelösung nach vorgängigem Bepinseln mit verdünntem Ammoniak oder durch gelbe Blutlaugensalzlösung regeneriren. Die betreffenden Stellen reagiren sauer und färben also ein darauf gedrücktes feuchtes Lakmuspapier roth

*) Ein solcher, C. Sittl, hat seine Methode in der Cöthner Chemikerzeitung 1891 Nr. 100 mitgetheilt.

Verschiedene Tinten eines und desselben Schriftstückes zeigen gegen ein und dasselbe Reagens (z. B. Salzsäure 1 : 1) ein verschiedenes Verhalten.

Die Altersbestimmung endlich beruht u. a. auf der Messung der Zeit, in der sich Schriftzüge nach dem Betupfen mit Reagentien verändern.

C. Ermittelung von Falschmünzerei.

Falsche Geldstücke sind meist schon an äusseren Merkmalen — Farbe, Prägung, Klang — zu erkennen; weitere Kriterien sind das absolute und das specifische Gewicht, sowie der „Feingehalt“, d. i. das Verhältnis des Edelmetalles zur genannten Metallmasse.*)

Goldmünzen werden zuweilen durch Beschneiden, Abfeilen etc. soweit entwerthet, dass sie das gesetzliche Passirgewicht nicht mehr besitzen.

Falschmünzerei wird oft schon durch polizeiliche Haussuchung festgestellt, wobei Schmelztiegel, Formen, Prägestempel, Putz- und Polirmittel, Metallreste etc. beschlagnahmt werden.

Schliesslich mag hier noch eine kürzlich (Januar 1895) im Deutschen Reichsanzeiger veröffentlichte Mittheilung betreffend die Kennzeichen der Echtheit von Reichscassenscheinen Platz finden.

„Zu den sämmtlichen Reichscassenscheinen wird ein gutes kräftiges Papier von besonderer Festigkeit verwendet, welches auf einer Seite einen Streifen von blauen, in die Papiermasse eingebetteten stärkeren Fasern trägt. Der Faserstreifen zeigt eine blaue Färbung durch die ganze Papiermasse. Die blauen Fasern lassen sich mit einer Nadel aus der Papiermasse auslösen, wie durch eine Probe ohne Beeinträchtigung der Giltigkeit des Scheines festgestellt werden kann. Liegen die Fasern ihrer ganzen Länge nach auf der Oberfläche, so kann man sicher sein, ein Falschstück vor sich zu haben. Der gleiche Verdacht ist gerechtfertigt, wenn die Fasern zwischen zwei Papierschichten liegen. Ist dies der Fall, so lassen sich entweder beide Schichten leicht durch Wasser trennen oder die obere Schicht kann durch Reiben mit einem stumpfen Messer entfernt werden, so dass die zweite Papierschicht mit den darauf liegenden Fasern zu Tage tritt. Das echte Papier muss eine einheitliche feste Schicht mit gut geglätteter, weder glänzend noch wollig aussehender Oberfläche bilden.“ G. BAUMERT.

Glucoside. Viele im Pflanzenreiche fertig gebildete und aus den Pflanzentheilen durch indifferente Mittel isolirte organische Verbindungen unterscheiden sich von den Bitterstoffen, Alakaloïden und noch anderen Gruppen der nicht in das System der organischen Chemie eingereihten Verbindungen dadurch, dass sie bei der Einwirkung von Fermenten oder von Säuren neben einer noch mannigfaltig zusammengesetzten organischen Verbindung Glucose abspalten.

Man bezeichnet diese Stoffe als Glucoside und rechnet zu dieser Classe auch solche Verbindungen, welche bei der Spaltung durch Säuren oder Fermente an Stelle der Glucose eine andere Zuckerart liefern. So werden z. B. Quercitrin, Xanthorhamnin, welche nicht Glucose, sondern Rhamnose $C_6H_{12}O_5$, eine Methylpentose, abspalten, auch als Glucoside bezeichnet. Das neben der Glucose auftretende Spaltungsproduct ist bei einigen Glucosiden ein Alkohol, bei anderen ein Phenol und wieder bei anderen eine Phenolsäure oder endlich ein Cyanhydrin.

Wie mannigfaltig nun auch die Natur des zweiten Spaltungsproductes ist, so stimmen doch alle Glucoside darin überein, dass die Spaltung ähnlich wie die Verseifung von Estern durch Hydrolyse, d. h. durch Zerlegung unter Aufnahme von Wasser vor sich geht.

Folgende Gleichungen lassen die Analogie zwischen der Verseifung von Estern und der Glucosidspaltung erkennen:

$$\underset{\text{Essigester}}{C_2H_5 - O - C_2H_3O} + H_2O = \underset{\text{Alkohol}}{C_2H_5OH} + \underset{\text{Essigsäure.}}{C_2H_4O_2}.$$

$$\underset{\text{Salicin}}{C_{13}H_{18}O_7} + H_2O = \underset{\text{Glucose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Salicylalkohol.}}{C_7H_8O_2}.$$

Synthetisch wurden einzelne Glucoside zuerst von MICHAEL dargestellt, indem er z. B. das Helicin durch die Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Acetochlorhydrose [dem aus Acetylchlorid und Traubenzucker entstehenden Producte von der Formel

*) Die betreffenden Angaben finden sich z. B. in *Biedermann's Chemiker-Kalender*, sowie auf Seite 205 meines *Lehrbuches der gerichtlichen Chemie.*

$C_6H_7OCl(OC_2H_3O)_4]$ auf Salicylaldehydkalium: $C_7H_5O_2K$, darstellte, andererseits gewann er auf analoge Art aus Phenolkalium ein krystallisirtes Phenolglucosid $(C_6H_7O(OH)_4OC_6H_5)$. Schon dieses Verfahren und noch mehr die folgende erst in jüngster Zeit von E. FISCHER erkannte Bildung von Glucosiden beweisen auch auf synthetischem Wege die esterähnliche Zusammensetzung der Glucoside.

E. FISCHER's Synthese von Glucosiden ist der zur Esterbildung gebräuchlichen Methode analog. Wie nämlich Säuren und Alkohole beim Einleiten von Chlorwasserstoff sich unter Austritt von Wasser zu Estern verbinden, so geben bei der Einwirkung desselben Reagens z. B. Traubenzucker und Methylalkohol Methylglucosid, indem sich folgender Process vollzieht:

$$C_6H_{12}O_6 + CH_3OH = \underset{\text{Methylglucosid}}{C_6H_{11}O_6 - CH_3} + H_2O.$$

Während MICHAEL's Verfahren die Synthese von Glucosiden der Phenole ermöglicht, erwies sich E. FISCHER's Methode nur für die Bildung von Glucosiden aus Glucose und anderen Monosacchariden mit Alkoholen und Alkoholsäuren geeignet und liefert nur noch bei mehratomigen Phenolen den Glucosiden ähnliche Verbindungen.

Die Eigenschaften der Glucoside sind natürlich von denen ihrer Bestandtheile einigermassen abhängig.

Gemeinsam können ausser der erwähnten charakteristischen Spaltung durch Säuren oder Fermente nur noch die Eigenschaften sein, welche von dem diesen Verbindungen gemeinsamen Bestandtheile d. i. der Glucose herrühren. Jedoch auch die Eigenschaften der Glucose sind latent, sie treten erst hervor, wenn sich die Spaltung der Glucoside vollzogen hat. So z. B. zeigen die natürlichen Glucoside die von MOLISCH aufgefundenen Reactionen, wonach Glucoselösungen mit einigen Tropfen einer alkoholischen α-Naphtollösung auf Zusatz von Vitriolöl violett oder mit einer Thymollösung unter gleichen Bedingungen karminroth sich färben, nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit.

Das Verhalten der von E. FISCHER künstlich dargestellten Glucoside lässt diese Beziehungen am besten erkennen. Während Glucose die FEHLING'sche Lösung beim Erwärmen mit Leichtigkeit reducirt und daraus Kupferoxydul abscheidet, geht diese Reduction bei den künstlichen und fast allen natürlichen Glucosiden selbst nach langem Kochen nur unvollständig vor sich.

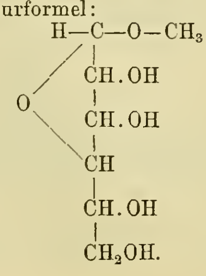
Beim Kochen mit Laugen wird Traubenzucker unter Braunfärbung zersetzt, diese Glucoside werden hiedurch nicht verändert.

Während Traubenzucker sich mit Phenylhydrazin verbindet und damit zuerst ein leicht lösliches Hydrazon, bei Einwirkung von überschüssigem Phenylhydrazin in der Wärme endlich das in Wasser fast unlösliche Phenylglucosazon bildet, werden diese Glucoside selbst beim mehrstündigem Erwärmen mit freiem Phenylhydrazin nicht verändert.

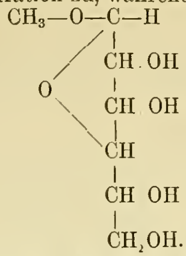
Der Geschmack dieser Glucoside ist durchaus nicht immer süss, so schmeckt z. B. die Verbindung der süssschmeckenden Rhamnose mit Aethylalkohol sogar bitter.

Auf Grund der Beobachtung, dass gerade die für die Aldehydgruppe des Traubenzuckers charakteristischen Eigenschaften bei den Glucosiden fehlen, schliesst E. FISCHER, dass die Bildung von Glucosiden mittels der Aldehydgruppe der Zuckerart zustande kommt, dass also diese Gruppe nicht mehr unverändert vorhanden ist.

E. FISCHER gibt dem Methylglucosid, das in Zukunft als Prototyp der Glucoside aufzustellen ist, folgende Structurformel:



Nach dieser Formel wurde durch die Glucosidbildung das Kohlenstoffatom der ursprünglichen Aldehydgruppe asymmetrisch, demnach lässt sich nach den Grundsätzen der Stereochemie bei der Bildung von Glucosiden die Entstehung von zwei stereoisomeren Glucosiden voraussehen. Einem derselben kommt die durch die räumliche Auffassung obiger Formel gegebene Configuration zu, während das zweite die folgende Configuration hat:



Wiewohl E. Fischer nur ein Methylglucosid isoliren konnte, so hat sich doch bald die von ihm vorausgesagte Existenz des zweiten Methylglucosides bestätigt. Es wurde aus der sirupösen Mutterlauge des ersteren krystallisirt erhalten. Diese zwei Stereoisomeren werden als α- und β-Glucoside von einander unterschieden.

Die für alle Glucoside charakteristische Spaltung beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren vollzieht sich mitunter besser unter Anwendung alkoholischer Salzsäure, jedoch ist dabei die Möglichkeit vorhanden, dass der abgespaltene Zucker sich mit dem Alkohol zu einem Alkoholglucosid vereinigt (vgl. Chinovit). Andererseits tritt das zweite Spaltungsproduct oft in veränderter Form auf (Bildung von Saliretin aus Salicin).

Sehr viele Glucoside werden durch längeres Digeriren mit Emulsin gespalten, jedoch ist diese Spaltung meist keine vollständige. Auf einige Glucoside (Populin, Quercitrin) übt jedoch Emulsin keine Wirkung aus. Vielleicht lassen sich diese durch andere Enzyme spalten, es könnte ja der Grund des Intactbleibens gegenüber Emulsin gerade in der räumlichen Anordnung an dem asymmetrischen Kohlenstoff der Glucosidgruppe liegen. E. Fischer hat nämlich experimentell erwiesen, dass die Enzyme bezüglich der Configuration ihrer Angriffsobjecte sehr wählerisch sind und dass auch bezüglich der Enzyme die Fischer und Thierfelder'sche Hypothese gilt, wonach die activen chemischen Agentien der Hefezelle nur in diejenigen Zucker eingreifen können, mit denen sie eine verwandte Configuration besitzen. Auch hiebei lässt das Verhalten des Methylglucosides auf das der anderen Glucoside schliessen.

Es wird nun nach E. Fischer α-Methylglucosid durch Invertin, nicht aber durch Emulsin hydrolysirt, andererseits wird β-Methylglucosid durch Emulsin, nicht jedoch durch Invertin gespalten.

Ein gleicher Gegensatz zwischen Invertin und Emulsin zeigt sich im Verhalten dieser Enzyme gegen das Phenolglucosid von Michael. Das künstliche Phenolglucosid wird nämlich durch Emulsin, nicht aber durch Invertin hydrolysirt.

Diese bedeutungsvolle Thatsache lässt sich begreifen, wenn man mit E. Fischer annimmt, dass die zur Auslösung des chemischen Vorganges erforderliche Annäherung der Molecüle nur bei ähnlich geometrischem Aufbau derselben eintreten könne. Die Configuration des gewiss asymmetrisch aufgebauten Enzymmoleküles muss also zu der einen oder anderen der für alle Glucoside ähnlichen Configurationsformeln des Methylglucosides passen, damit eine Spaltung eintreten kann. Demnach ist man berechtigt, die durch Invertin spaltbaren Glucoside der Configuration des α-Methylglucosides, die durch Emulsin spaltbaren hingegen der des β-Methylglucosides zuzuordnen.

Zur Gewinnung der im Pflanzenreiche fertig gebildeten Glucoside werden die betreffenden Pflanzentheile mit Wasser oder Weingeist digerirt. Hiebei gleichzeitig gelöste Pflanzenstoffe, wie Gerbsäuren u. s. w. werden durch Zusatz von Bleizuckerlösung gefällt und durch Filtration entfernt. Das Filtrat wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas entbleit und eingedampft. Die hiebei ausgeschiedenen Glucoside krystallisirt man dann wieder-

holt aus geeigneten Lösungsmitteln, wie Wasser, Weingeist etc. um. Diese Darstellung basirt auf der Erfahrung, dass die meisten Glucoside fest, krystallinisch, nicht flüchtig, in Wasser oder Weingeist löslich sind und dass sie fast ausnahmslos aus ihren Lösungen durch Bleizucker nicht gefällt werden.

Die Anzahl der bisher isolirten Glucoside ist sehr gross. Im Folgenden finden nur die wichtigsten und am besten untersuchten natürlichen Glucoside Erwähnung; sie sind, so gut es möglich ist, so angeordnet, dass sie mit ähnlich constituirten Spaltungsproducten eine Gruppe bilden.

a) Glucoside von Phenolen.

Arbutin, $C_{12}H_{16}O_7 + \frac{1}{2} H_2O$, ist neben Methylarbutin in den Blättern der Bärentraube (Arbutus Uva Ursi) enthalten und ist vielleicht der wirksame Bestandtheil derselben.

Es krystallisirt in seideglänzenden Nadeln, die bei 168° C. schmelzen, bitter schmecken und sich in kochendem Wasser leicht, in kaltem Wasser aber schwer lösen. Seine wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt. Durch Emulsin oder durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Glucose und Hydrochinon nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Arbutin}}{C_{12}H_{16}O_7} + H_2O = \underset{\text{Hydrochinon}}{C_6H_4(OH)_2} + C_6H_{12}O_6.$$

Methylarbutin $C_{12}H_{15}O_6(OCH_3)$, ist dem Arbutin sehr ähnlich, es zerfällt durch Emulsin in Glucose und Methylhydrochinon $C_6H_4(OH)OCH_3$.

Frangulin (Rhamnoxanthin von Buchner und Biswanger) $C_{21}H_{20}O_9$, wurde in der nicht mehr frischen Rinde von Rhamnus frangula aufgefunden, es krystallisirt aus Eisessig in kleinen sternartig gruppirten Nädelchen, die bei 228—230° schmelzen. Sie sind in Wasser und Aether fast unlöslich, leichter löslich in siedendem Chloroform, Benzol und Alkohol, reichlich löslich in heissem Eisessig. Freie und kohlensaure Alkalien lösen es mit dunkel kirschrother Farbe auf. Bei Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt dieses Glucosid in Emodin und Rhamnose:

$$\underset{\text{Frangulin}}{C_{21}H_{20}O_9} + H_2O = \underset{\text{Emodin}}{C_{15}H_{10}O_5} + \underset{\text{Rhamnose.}}{C_6H_{12}O_5}$$

Emodin, ein Trioxymethylanthrachinon, ist neben Chrysophansäure, einem Dioxymethylanthrachinon, in der Rhabarberwurzel enthalten.

b) Glucoside von Phenolalkoholen.

Salicin, $C_{13}H_{18}O_7$, bildet rhombische Blättchen oder Prismen von bitterem Geschmacke, die bei 201° C. schmelzen, in kaltem Wasser und Alkohol mässig, sehr leicht aber in heissem Wasser und Alkohol löslich sind. Die Lösungen wirken optisch links drehend. Es gibt mit concentrirter Schwefelsäure verrieben, eine schöne rothe Färbung. Durch Chromsäuregemisch wird es zu Salicylaldehyd, Ameisensäure und Kohlensäure oxydirt.

Durch die Einwirkung von Emulsin oder des Ferments des Speichels zerfällt Salicin nach folgender Gleichung in Dextrose und Saligenin (Orthooxybenzylalkohol):

$$\underset{\text{Salicin}}{C_{13}H_{18}O_7} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + \underset{\text{Saligenin.}}{C_6H_4\begin{cases}1.\,CH_2OH\\2.\,OH\end{cases}}$$

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert es neben Dextrose Saliretin, einen in Wasser unlöslichen, harzartigen Körper.

Populin, $C_{20}H_{22}O_8 + 2H_2O$, findet sich in den Blättern von Populus tremula. Es bildet feine Krystallnadeln, die sich schwer in kaltem Wasser lösen und auch von kochendem Wasser noch 42 Theile zur Lösung benöthigen. Die Lösungen lenken die Ebene des polarisirten Lichtes nach links ab. Der Geschmack ist süsslich, lakritzähnlich. Es wird durch concentrirte Schwefelsäure dunkelroth gefärbt.

Populin wird durch Kochen mit verdünnten Säuren in Dextrose, Saliretin und Benzoësäure gespalten. Emulsin wirkt darauf nicht ein, wohl aber bewirkt das in faulem Käse vorhandene Ferment bei Gegenwart von Kreide eine Spaltung, wobei Saligenin entsteht.

Beim Kochen mit Barytwasser entsteht Salicin und Benzoësäure. Andererseits wird durch Zusammenschmelzen von Salicin und Benzoësäureanhydrid Populin dargestellt. Es ist demnach das Populin ein Benzoylsalicin, $C_{13}H_{17}O_7(C_7H_5O)$.

Coniferin, $C_{16}H_{22}O_8 + 2H_2O$, kommt in der Holzsubstanz vor und ist vorzüglich zu Beginn des Sommers im Cambialsafte der Nadelhölzer vorhanden. Derselbe wird aus Stücken frisch gefällter Stämme nach der Entfernung der Rinde durch Abschaben gewonnen, zur Coagulation des Eiweisses aufgekocht, filtrirt und auf $^1/_5$ eingedampft. Das nach dem Erkalten auskrystallisirte Coniferin wird durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Es bildet seideglänzende, farblose Nadeln, die bei 185° C. schmelzen, schwach bitter schmecken und sich wenig in kaltem Wasser, leicht in heissem und in Alkohol lösen. Die Lösungen lenken die Polarisationsebene des Lichtes nach links ab.

Concentrirte Schwefelsäure löst Coniferin mit dunkelvioletter, allmählich in Roth übergehender Farbe auf. Eine Lösung von Phenol in concentrirter Salzsäure wird durch Coniferin intensiv blau gefärbt. Der Gehalt des Holzes an Coniferin verursacht, dass ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan durch Phenol im Sonnenlichte eine blaue Färbung annimmt. Durch Emulsin wird es in Coniferylalkohol und Glucose gespalten:

$$\underset{\text{Coniferin}}{C_{16}H_{22}O_8} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + \underset{\text{Coniferylalkohol.}}{C_{10}H_{12}O_3}$$

Dieselbe Spaltung geht auch der Ueberführung von Coniferin in Vanillin voraus, welche künstlich durch die Oxydation des Coniferins mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure erreicht wird, wobei der zunächst durch Spaltung entstandene Coniferylalkohol nach folgender Gleichung zu Vanillin oxydirt wird:

$$\underset{\text{Conferylalkohol}}{C_6H_3\begin{cases}1.\,C_3H_4\,.\,OH\\3.\,O\,CH_3\\4\;O\,H\end{cases}} + O = \underset{\text{Vaniliin}}{C_6H_3\begin{cases}1.\,COH\\3.\,OCH_3\\4.\,OH\end{cases}} + \underset{\text{Aldehyd.}}{C_2H_4O}$$

Syringin, $C_{17}H_{24}O_9 + H_2O$, ist in der Rinde von Syringa vulgaris und von Ligustrum vulgare enthalten. Es bildet farblose, geschmacklose Nadeln, die bei 192° C. schmelzen. Sie lösen sich schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser mit Alkohol. Wird die alkoholische Lösung mit dem gleichen Volum conc. Schwefelsäure versetzt, so färbt sie sich dunkelblau, bei weiterem Zusatz von Schwefelsäure violett. Verdünnte Mineralsäuren zerlegen es beim Kochen in Glucose und Syringenin, welches ein Oxymethylconiferylalkohol $C_6H_2\begin{cases}1.\,C_3H_4OH\\3.\,OCH_3\\4.\,OH\\5.\,OCH_3\end{cases}$ ist. Syringin ist demnach als Oxymethylconiferin anzusehen.

c) Glucoside von Phenolsäuren.

Aesculin $C_{15}H_{16}O_9 + 1^1/_2H_2O$, wird durch Extraction aus der Rinde von Aesculus Hippocastanum gewonnen, es bildet weisse, geruchlose Krystallnadeln von schwach bitterem Geschmacke und saurer Reaction, die bei 130° ihr Krystallwasser abgeben und bei 160° schmelzen.

Das Aesculin löst sich in etwa 700 Theilen kalten und in 12·5 Theilen siedenden Wassers. Die wässerige Lösung zeigt noch bei grosser Verdünnung eine stark blaue Fluorescenz, die auf Zusatz von Säuren verschwindet.

Beim Schütteln mit wenig Salpetersäure gibt es eine gelbe Lösung, die mit Ammoniak versetzt, eine tief blutrothe Farbe annimmt. Wird etwas Aesculin in wenigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure gelöst und nach und nach Natriumhypochloritlösung zugesetzt, so stellt sich eine intensiv violette Färbung ein.

Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure oder durch Emulsin zerfällt Aesculin in Glucose und Aesculetin:

$$C_{15}H_{16}O_9 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_9H_6O_4 \text{ (Aesculetin).}$$

Aesculetin, $C_9H_6O_4 + H_2O$, ist fast vollständig untersucht und auch synthetisch aus Oxyhydrochinon und Apfelsäure durch Erwärmen mit Schwefelsäure dargestellt worden. Nach den Ergebnissen der chemischen Forschung ist es als ein Dioxycumarin von folgender Structurformel aufzufassen:

$$C_6H_2\begin{cases} CH = CH - CO & (1) \\ -O\text{———————}\lrcorner & (2) \\ -OH & (4) \\ OH & (5). \end{cases}$$

Daphnin, $C_{15}H_{16}O_9 + 2\,H_2O$, isomer mit Aesculin, findet sich in der Rinde von Daphne Mezereum. Es bildet farblose Prismen, die bei 200° schmelzen und bitter schmecken. In Wasser und Alkohol ist es in der Kälte wenig, in der Kochhitze aber leicht löslich. Aetzende und kohlensaure Alkalien lösen es mit gelber Farbe auf.

Die concentrirte wässerige Lösung nimmt auf Zusatz von Eisenchlorid eine bläuliche Färbung an, sie reducirt beim Kochen die ammoniakalische Silberlösung, nur allmählich aber die FEHLING'sche Lösung.

Durch Emulsin oder durch Kochen mit verdünnten Säuren wird Daphnin nach folgender Gleichung in Daphnetin und Glucose gespalten:

$$\underset{\text{Daphnin}}{C_{15}H_{16}O_9} + H_2O = \underset{\text{Daphnetin}}{C_9H_6O_4} + C_6H_{12}O_6.$$

Daphnetin ist isomer mit Aesculetin und ist wie dieses ein Dioxycumarin. Es wurde analog dem Aesculetin synthetisch durch Erwärmen von Pyrogallol mit Aepfelsäure und Schwefelsäure erhalten. Es bildet gelbliche, sublimirbare Prismen, die bei 253—256° schmelzen, sich leicht in siedendem Wasser und Alkohol lösen, in Aether aber nur wenig löslich sind. Die wässerige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid grün und auf nachherigen Zusatz von Soda roth. Daphnetin reducirt FEHLING'sche Kupferlösung.

Obige Synthese aus Pyrogallol und Aepfelsäure, sowie der Nachweis, dass die aus Daphnetin dargestellte Triäthoxybenzoësäure mit Triäthylpyrogallolcarbonsäure identisch ist, beweisen die durch folgende Formel ausgedrückte Constitution des Daphnetins:

$$C_6H_2\begin{cases} CH = CH - CO & (1) \\ -O\text{———————}\lrcorner & (2) \\ -OH & (3) \\ OH & (4). \end{cases}$$

d) Glucoside, welche Zucker gebunden an Phloroglucinverbindungen aromatischer Säuren enthalten.

Phloridzin, $C_{21}H_{24}O_{10} + 2\ H_2O$, kommt in der Rinde des Apfel-, Birn- und Kirschbaumes vor und ist reichlicher in der Wurzelrinde dieser Bäume enthalten. Es bildet weisse, glänzende Nadeln, von bitterlich süssem Geschmacke, die wasserhältig bei 108°, nach dem Trocknen aber bei 170° schmelzen. Es ist in kaltem Wasser wenig, in kochendem Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Die Lösungen wirken optisch linksdrehend. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelviolett gefärbt. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird Phloridzin leicht in Phloretin und Dextrose gespalten:

$$\underset{\text{Phloridzin}}{C_{21}H_{24}O_{10}} + H_2O = \underset{\text{Phloretin}}{C_{15}H_{14}O_5} + C_6H_{12}O_6.$$

Phloretin, eine in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht lösliche, in Blättchen krystallisirende Verbindung, wird beim Kochen mit Kalilauge in Phloroglucin und Phloretinsäure nach folgender Gleichung zerlegt:

$$\underset{\text{Phloretin}}{C_{15}H_{14}O_5} + H_2O = \underset{\text{Phloretinsäure}}{C_9H_{10}O_3} + \underset{\text{Phloroglucin.}}{C_6H_6O_3}$$

Phloretinsäure ist eine Oxyhydratropasäure von der Constitution:

$$C_6H_4\begin{cases} CH(CH_3)-COOH & (1) \\ OH & (4). \end{cases}$$

Naringin (Hesperidin DE VRY, Aurantiin) $C_{21}H_{26}O_{11} + 4\,H_2O$, ist in den Blüthen von Citrus decumana enthalten. Es bildet weisse Krystalle, die intensiv bitter schmecken und wasserfrei bei 171° C. schmelzen. In kaltem Wasser ist es wenig, in heissem Wasser und Alkohol aber leicht löslich. Die Lösungen sind optisch linksdrehend. Fixe Alkalien lösen es mit intensiv gelbrother Farbe. Beim Behandeln mit Natriumamalgam liefert es einen Farbstoff, der beim Ansäuern gefällt wird und sich dann in Alkohol mit prachtvoll rother Farbe und bläulicher Fluorescenz löst.

Beim mehrstündigem Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt Naringin in Dextrose, Rhamnose und Naringenin.

Naringenin $C_{15}H_{12}O_5$, eine krystallisirte, bei 248° schmelzende Verbindung, zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Phloroglucin und Paracumarsäure (Naringeninsäure) nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Naringenin}}{C_{15}H_{12}O_5} + H_2O = \underset{\text{Naringeninsäure}}{C_9H_8O_3} + \underset{\text{Phloroglucin.}}{C_6H_6O_3}$$

Demgemäss gibt WILL dem Naringenin die Constitutionsformel:

$$C_6H_4\begin{cases}\overset{(1)}{C}H = CH{-}CO{-}\overset{(1)}{O} \\ OH\ (4)\end{cases} \qquad \begin{matrix} \\ (3)\,HO \\ (5)\,HO\end{matrix}\Big> C_6H_3.$$

Hesperidin, $C_{22}H_{26}O_{12}$, ist in den Früchten der Aurantiaceen, in unreifen getrockneten Pomeranzen sogar bis zu 10 % enthalten. Es bildet weisse, geruch- und geschmacklose feine Nadeln, die in Wasser und Äther nahezu unlöslich und auch in Alkohol schwer löslich sind. Es schmilzt unter Zersetzung bei 251°. Mit Natriumamalgam liefert es ähnlich wie Naringin einen Farbstoff, der mit Salzsäure gefüllt, sich in Alkohol mit schön roth violetter Farbe löst. Durch verdünnte Schwefelsäure wird Hesperidin in Hesperetin, Dextrose und Rhamnose gespalten.

Hesperetin selbst erleidet beim Erwärmen mit conc. Kalilauge eine Spaltung in Phloroglucin und Hesperetinsäure nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Hesperetin}}{C_{16}H_{14}O_6} + H_2O = \underset{\text{Hesperetinsäure}}{C_{10}H_{10}O_4} + \underset{\text{Phloroglucin.}}{C_6H_6O_3}$$

Da sich Hesperetinsäure identisch mit Isoferulasäure erwies, so gibt WILL dem Hesperetin die Constitutionsformel:

$$C_6H_3\begin{cases}\overset{1}{C}H = CH - CO - \overset{(1)}{O} \\ OH\ (3) \\ OCH_3\ (4)\end{cases} \qquad \begin{matrix} \\ 3\ \ OH \\ 5\ \ HO\end{matrix}\Big> C_6H_3.$$

Quercitrin $C_{21}H_{22}O_{12}$, wird aus der Quercitronrinde, der von der Oberhaut befreiten Rinde von Quercus tinctoria, durch Extraction mit Alkohol gewonnen. Es krystallisirt in hellgelben, glänzenden Blättchen oder Nadeln, vermuthlich mit 3 Molekül Krystallwasser, die bei 168° schmelzen. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, selbst von heissem Wasser bedarf es 143 Theile zur Lösung. In Aether ist es unlöslich, in absolutem Alkohol leicht löslich. Die alkoholische Lösung schmeckt bitter, sie wird durch Eisenchlorid dunkelgelb gefärbt. Durch Emulsin erleidet es keine Spaltung, leicht aber tritt dieselbe beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren ein. Durch letztere wird es nach folgender Gleichung in Quercetin und Rhamnosehydrat zerlegt:

$$\underset{\text{Quercitrin}}{C_{21}H_{22}O_{12}} + H_2O = \underset{\text{Quercetin}}{C_{15}H_{10}O_7} + \underbrace{C_6H_{12}O_5 + H_2O}_{\text{Rhamnosehydrat.}}$$

Quercetin, $C_{15}H_{10}O_7$ ist das Spaltungsproduct mehrerer Glucoside, so auch von Robinin und Rutin. Durch alkoholisches Kali oder durch Stehen der wässerigen Lösung in Aetzkali an der Luft liefert es Phloroglucin und Protocatechusäure. Es ist nach HERZIG wahrscheinlich ein Monoxyfisetin. Thatsächlich erleidet Fisetin beim Stehen der alkalischen Lösung an der Luft die analoge Zersetzung in Resorcin und Protocatechusäure.

Xanthorhamnin, $C_{48}H_{66}O_{29}$?, wurde aus den Gelbbeeren durch Extraction mit Alkohol gewonnen. Es krystallisirt in goldgelben mikroskopischen Nadeln, die sich in Wasser und Alkohol leicht lösen. Durch Erwärmen mit verdünnten Säuren wird es in Rhamnose $C_6H_{12}O_5$ und Rhamnetin $C_{16}H_{12}O_7$ gespalten. Letzteres steht in naher Beziehung zum Quercetin, da es nach HERZIG der Methyläther desselben ist.

e) Glucosid eines Cyanhydrins.

Amygdalin, $C_{20}H_{27}NO_{11} + 3H_2O$, ist ein stickstoffhältiges Glucosid, das nach der Einwirkung von Emulsin bei der Destillation mit Wasser Blausäure und Bittermandelöl liefert:

$$C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + CNH + C_7H_6O.$$

Es findet sich in den jungen Trieben, Blättern und Blüthen von Prunus laurocerasus, Prunus padus, sowie anderer Amygdaleen und zahlreicher Pflanzen aus der Familie der Pomaceen, der Sorbusarten und der strauchartigen Spiraeaceen, besonders aber in den Fruchtkernen, so in den bitteren Mandeln (bis 3·5%), in den Kernen der Pfirsiche (3%), der Pflaumen (1%), der Kirschen (0·8%), der Aepfel (0·6%), der Birnen, der Aprikosen.

Die Kerne von Prunus avium, die Blätter von Prunus laurocerasus enthalten eine dem Amygdalin sehr nahe stehende und vielleicht damit identische Verbindung, Laurocerasin genannt, welche aber nicht wie Amygdalin krystallisirt, sondern nur als amorphe, gummiartige Masse erhalten wurde.

Zur Gewinnung des krystallisirten Amygdalins werden Bittermandeln zunächst durch Pressen vom fetten Oele befreit und dann mit starkem Alkohol ausgekocht. Die filtrirte alkoholische Lösung wird bis auf $^1/_6$ des Volumens concentrirt und nach dem Erkalten mit Aether vermischt. Bei längerem Stehen dieser Mischung krystallisirt das Amygdalin aus.

Krystallisirtes Amygdalin schmeckt schwach bitter, reagirt neutral und schmilzt bei 200° C. unter Zersetzung, es löst sich in heissem Wasser sehr reichlich, weniger leicht in Alkohol und fast gar nicht in Aether. Die aus wässeriger Lösung erhaltenen Krystalle sind durchsichtig, prismatisch und enthalten 3 Molecüle Krystallwasser, das aus Alkohol auskrystallisirende Amygdalin ist wasserfrei und bildet weisse Blättchen. Die Lösungen des Amygdalins drehen die Ebene des polarisirten Lichtes nach links.

Charakteristisch ist die durch die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure oder von Emulsin nach obiger Gleichung erfolgende Spaltung des Amygdalins in Traubenzucker, Benzaldehyd und Blausäure. Auf dieser Zersetzung beruht die Darstellung des ätherischen Bittermandelöles und des Bittermandelwassers.

Aqua Amygdalarum amararum. Zur Gewinnung desselben werden grob gepulverte bittere Mandeln zunächst durch Pressen vom fetten Oele befreit und dann mit heissem Wasser zur Lösung des Amygdalins digerirt. Die erhaltene Mischung wird, um obige Zersetzung des Amygdalins zu bewirken, mit einem noch wirksames Emulsin enthaltenden, also nicht mit Wasser gekochten Theil des Presskuchens, längere Zeit in Berührung gelassen. Durch Einleiten von Wasserdampf werden die flüchtigen Zersetzungsproducte, Blausäure und Bittermandelöl überdestillirt. Das Destillat muss nach der Forderung der meisten Pharmakopöen soweit verdünnt werden, dass es in 1000 Theilen 1 Theil Blausäure enthält. Nach dieser Verdünnung stellt das Bittermandelwasser, wenn nicht, wie nach der Vorschrift des Arzneibuches für das deutsche Reich Weingeist zugesetzt wird, eine milchig trübe Flüssigkeit dar, welche nach Blausäure und Bittermandelöl riecht und brennend, nicht aber süsslich schmeckt.

Blausäure und Bittermandelöl sind darin mit einander chemisch verbunden, sie bilden ein Additionsproduct der Formel $C_6H_5-CH(OH).CN$, welches durch wässerige Laugen schon in der Kälte, durch Wasser beim Kochen in seine Componenten zerfällt, durch concentrirte Salzsäure aber in Mandelsäure $C_6H_5-CH(OH)-COOH$ unter Bildung von Ammoniak übergeführt wird.

Wird das Bittermandelwasser in vollgefüllten, gut verschlossenen Gefässen an einem dunklen und kühlen Orte aufbewahrt, so hält es sich einige Jahre hindurch unverändert. In nur theilweise gefüllten Flaschen und in einem warmen Raume aufbewahrt, erleidet die Verbindung von Blausäure mit Bittermandelöl allmählich dieselbe Zersetzung wie beim

Kochen mit Wasser. Die dadurch frei gewordene Blausäure geht dann nach längerer Zeit in Ammoniumformiat über, während das Bittermandelöl zum Theil zu Benzoësäure oxydirt, zum Theil in Benzoïn verwandelt wird. Somit erleidet das Bittermandelwasser bei sehr langer Aufbewahrung eine Verminderung des Gehaltes an Blausäure und Benzaldehyd.

Zur Ermittlung des richtigen Blausäuregehaltes benützt die Pharm. Austr. Ed. VII. ein Verfahren, welches darauf beruht, dass eine ammoniakalische Blausäurelösung auf Zusatz von Kupfersulfatlösung so lange farblos bleibt, als die vorhandene Blausäure noch hinreicht ein Doppelsalz von Cyankupfer mit Cyanammonium zu bilden, setzt man darüber hinaus noch Kupfersulfat zu, so stellt sich die blaue Farbe einer ammoniakalischen Kupferlösung ein.

Zur Prüfung sind 25 *cm*³ Bittermandelwasser mit 5 *cm*³ officinellem Ammoniak zu vermischen und so lange allmählich mit einer Kupfersulfatlösung, welche 1·150 *g* krystallisirtes Kupfersulfat in einem halben Liter der Lösung enthält, zu versetzen, bis die Flüssigkeit eine bleibend blaue Farbe annimmt. Da je 1 *cm*³ dieser Kupferlösung 1 *mg* Blausäure anzeigt, so muss ein Bittermandelwasser von richtigem Blausäuregehalt bei Verwendung von 25 *cm*³ auch 25 *cm*³ der Kupferlösung bis zum Eintritte der Blaufärbung erfordern.

Genauer und fast ebenso rasch führt die Prüfung nach dem Arzneibuche für das deutsche Reich zur Erkennung des Blausäuregehaltes.

Die Menge des im Bittermandelwasser vorhandenen Benzaldehydes kann man durch Zugabe von essigsaurem Phenylhydrazin bestimmen, welches mit dem Benzaldehyde eine in Wasser fast unlösliche Verbindung der Formel $C_6H_5CH . N_2HC_6H_5$ bildet, deren nach dem Trocknen bei 100° C. festgestelltes Gewicht, mit 0·5408 multiplicirt, die Menge des vorhandenen Benzaldehydes ergibt.

Oleum Amygdalarum amararum aethereum wird ebenso dargestellt wie das Bittermandelwasser. Im Destillat wird das allmählig zu Boden gefallene Oel mechanisch vom Wasser getrennt.

Frisch bereitet, stellt es eine farblose Flüssigkeit dar, welche stark nach Blausäure und Benzaldehyd riecht. Es löst sich in 300 Theile Wasser und ist in Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen in jedem Verhältnisse löslich. Der Blausäuregehalt des käuflichen Bittermandelöles schwankt zwischen 3—14%.

Es ist nicht selten mit Nitrobenzol, welches ähnlich riecht, verfälscht. Zur Erkennung dieser Verfälschung wird das Oel mit Zink und verdünnter Salzsäure digerirt. Bei Gegenwart von Nitrobenzol wird dieses dabei zu Anilin reducirt, welches nach dem Neutralisiren mit Lauge auf Zusatz von Bleichkalklösung eine violette Färbung zeigt.

f) Glucoside, von denen die Constitution der Spaltungsproducte noch nicht bekannt ist.

α-Chinovin, $C_{38}H_{62}O_{11}$ nach Liebermann, kommt in den meisten echten Chinarinden sowie in den Rinden der auf Java cultivirten China Calisaya vor. Es ist eine gummiartige Masse, die zerrieben ein weisses, intensiv bitter schmeckendes Pulver darstellt, welches sich in Wasser nicht, leicht aber in Alkohol und Aether löst.

In den Cuprearinden, die von den Remijiaarten abstammen, findet sich ein mit α-Chinovin isomeres Glucosid, das β-Chinovin, welches vom α-Chinovin sich dadurch unterscheidet, dass es aus verdünntem Alkohol leicht in schuppenförmigen Krystallen sich abscheidet, in Aether unlöslich ist und aus einer Lösung in absolutem Alkohol nach längerem Stehen als Alkoholverbindung gut krystallisirt. Mit concentrirter Schwefelsäure auf einem Uhrglase angerieben, gibt es eine gelbe Lösung, welche an der Luft schön kirschroth wird. α-Chinovin zeigt diese Reaction viel schwächer. Beide Chinovine drehen die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts, jedoch beträgt das Drehungsvermögen von β-Chinovin gerade die Hälfte von dem der α-Verbindung.

Beide Verbindungen werden durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung zerlegt in Chinovasäure und einen Zucker, der sich aber durch die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die alkoholische Lösung sogleich mit dem Alkohol chemisch verbindet und ein Alkoholglucosid bildet.

Dieses Alkoholglucosid, früher Chinovit genannt, zerfällt beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure in Aethylalkohol und einen Zucker, Chinovose genannt, der sich als Methylpentose erwies.

Chinovose, $C_6H_{12}O_5$, hat die Constitutionsformel $CH_3—(CHOH)_4—COH$, ist also stereoisomer mit der Rhamnose und Fucose. Dieser Zucker wurde als schwach gelber

Sirup erhalten, der einen süssen und zugleich bitteren Geschmack hat. Er löst sich sehr leicht in Wasser und auch in absolutem Alkohol, aber nicht in Aether. Durch Kochen mit Alkalien färbt er sich gelb, FEHLING'sche Lösung wird in der Wärme rasch reducirt, mit Phenylhydrazin liefert er ein Osazon; er zeigt somit die gewöhnlichen Reactionen der Zucker.

Chinovit, $C_8H_{16}O_5$, die Verbindung der Chinovose mit Aethylalkohol, daher Aethylchinovosid zu nennen, ist eine hygroskopische glasartige Masse, welche süss und hinterher bitter schmeckt; sie löst sich in Aether und lässt sich unzersetzt destilliren. FEHLING'sche Lösung wird durch reines Aethylchinovosid beim kurzen Aufkochen nicht reducirt. Essigsaures Phenylhydrazin liefert damit kein Osazon.

Die oben erwähnte Spaltung der beiden Chinovine durch die Einwirkung von Salzsäure auf deren alkoholische Lösung vollzieht sich, wenn man die mit LIEBERMANN's Resultaten der Analyse noch gut übereinstimmende Formel $C_{38}H_{60}O_{11}$ für Chinovin annimmt, nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Chinovin.}}{C_{38}H_{60}O_{11}} + C_2H_5{-}OH = \underset{\text{Chinovasäure.}}{C_{32}H_{48}O_6} + \underset{\text{Aethylchinovosid.}}{C_6H_{11}O_5{-}C_2H_5} + H_2O.$$

Digitalin. Mit diesem Namen wird ein aus den zur Blüthezeit gesammelten Blättern der wild wachsenden Digitalis purpurea hergestelltes Präparat bezeichnet, welches die wirksamen Bestandtheile der Droge enthält. Die Erfahrung und wissenschaftliche Prüfung lehrte, dass Präparate, welche durch verschiedene Darstellung und Reinigung gewonnen wurden, verschiedene Löslichkeitsverhältnisse, verschiedenen Grad ihrer Wirkung und verschiedene Zusammensetzung zeigten. Sie erwiesen sich als mannigfaltiges Gemenge verschiedener, zum Theil noch nicht isolirter, chemischer Verbindungen, meist von Glucosiden, noch dazu verunreinigt mit deren vielleicht schon in der Pflanze vorhandenen oder bei der Aufarbeitung entstandenen Spaltungsproducten. Selbst das nach NATIVELLE's Vorschrift bereitete krystallisirte Digitalin, welches nach SCHMIEDEBERG zwar im Wesentlichen aus Digitoxin besteht, ist noch ein Gemenge und zeigte bei der Verwendung eine ungleichmässige oder sogar direct schädliche Wirkung.

Den zuerst verlässlichen Ausgangspunkt zur Beurtheilung der Digitalinpräparate ergaben SCHMIEDEBERG's Untersuchungen. Darnach enthalten die Blätter und die Samen von Digitalis purpurea in grösster Menge ein Glucosid Digitonin, das keine Herzwirkung zeigt, sondern nach BOEHM eine sehr energisch localentzündungserregende Wirkung besitzt, ausserdem aber drei verschiedene Substanzen, welchen die charakteristische Herzwirkung zukommt, nämlich: das krystallisirte Digitoxin und die beiden amorphen Glucoside Digitalin und Digitaleïn.

Neuere Untersuchungen von KILIANI liessen erkennen, dass das Digitaleïn SCHMIEDEBERG's sicher noch ein Gemenge ist, dessen Wirkung auf die Herzthätigkeit vielleicht durch seinen Gehalt an einem bis jetzt noch nicht rein erhaltenem besonderem Glucoside, vielleicht auch nur durch eine schwer ganz zu beseitigende Beimengung von Digitalin bedingt wird.

Demnach sind nach den gegenwärtigen Resultaten der Forschung von den erwähnten Bestandtheilen nur Digitoxin, Digitalin verum und Digitonin wahre chemische Individuen.

1. **Digitoxin** $C_{31}H_{32}O_7$, bildet farblose, perlmutterglänzende Nadeln, die sich nicht in Wasser, schwer im Aether, leicht aber in Alkohol und Chloroform auflösen. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit bräunlicher oder grünlichbrauner Farbe, die auf Zusatz von Brom keine Veränderung erleidet. Es spaltet beim Kochen mit verdünnten Säuren in alkoholischer Lösung keinen Zucker ab und geht dabei in das amorphe Toxiresin über. Demnach ist Digitoxin nicht den Glucosiden, sondern den Bitterstoffen einzureihen.

Digitalin (*verum* nach KILIANI) konnte zwar bisher noch nicht in krystallisirter Form erhalten werden, lässt sich aber nach KILIANI's Verfahren von den dasselbe begleitenden Stoffen so vollständig trennen, dass fractionirte

Fällungen der alkoholischen Lösung durch Aether sich gleichartig erweisen, dass es also eine homogene reine Verbindung darstellt.

Reines Digitalin verum bildet ein amorphes weisses Pulver, welches in Wasser aufquillt und bei gewöhnlicher Temperatur von Wasser 1000 Theile, von 50 procentigem Alkohol 100 Theile zur Auflösung benöthigt. Die wässerige Lösung schäumt beim Schütteln und ist ausserordentlich zur Schimmelbildung geneigt. Es ist in Chloroform und in Aether beinahe unlöslich. Der Geschmack ist nur schwach bitter. Beim Erhitzen bleibt es bis circa 200° noch weiss, bei 210° beginnt es zu sintern und gegen 217° schmilzt es unter starker Gelbfärbung. Werden einige Körnchen Digitalin mit 2 *cm*³ Kalilauge (1:10) übergossen, so bleibt es mindestens 1 Minute lang weiss, während bei Gegenwart selbst minimaler Mengen der amorphen Nebenglucoside sofort eine intensive Gelbfärbung eintritt. Es löst sich in concentrirter Salzsäure mit goldgelber Farbe. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist anfangs gleichfalls gelb, nimmt aber rasch eine blutrote Färbung an. Versetzt man die noch gelbe schwefelsaure Lösung mit einem Tropfen Salpetersäure oder Bromwasser, so entsteht eine rasch vorübergehende prachtvolle blaurothe Färbung.

Digitalin ist ein Glucosid. Kocht man die Lösung desselben in 50 procentigem Alkohol mit concentrirter Salzsäure, so wird es gespalten in eine krystallisirte Verbindung Digitaligenin von der Formel $C_{16}H_{22}O_2$ und zwei Zuckerarten, nämlich in Traubenzucker und einen neuen Zucker der Zusammensetzung $C_7H_{14}O_5$, welchen Kiliani Digitalose nannte. Die Hydrolyse vollzieht sich wahrscheinlich nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Digitalin}}{C_{29}H_{46}O_{12}} + H_2O = \underset{\text{Digitaligenin}}{C_{16}H_{22}O_2} + C_6H_{12}O_6 + \underset{\text{Digitalose.}}{C_7H_{14}O_5.}$$

3. **Digitonin,** $C_{27}H_{46}O_{14}$, lässt sich nach Kiliani aus dem wasserlöslichen (deutschen) Digitalin pur. pulv. des Handels krystallisirt abscheiden, wenn man dasselbe in möglichst wenig heissem 85-procentigen Alkohol auflöst und die Lösung in ein auf 45° erwärmtes Wasserbad stellt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol gleicher Concentration wird es von den Nebenglucosiden vollständig befreit. Es bildet farblose Nadeln, die sich in Wasser schwer lösen. Selbst mit 600 Theilen kalten Wassers entsteht noch keine klare Lösung, mit 50 Theilen warmen Wassers erhält man eine stark opalisirende Flüssigkeit, welche ein auffallendes Schäumen zeigt, das sich bei wässerigen Digitoninlösungen selbst bei einer Verdünnung von 1:2000 noch wahrnehmen lässt. Es dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach links.

Das aus 85-procentigem Alkohol krystallisirte Digitonin enthält lufttrocken 5 Mol. Krystallwasser, die bei 110° vollständig entweichen. Beim Erhitzen bleibt es bis 220° noch rein weiss, bei 225° beginnt es zu sintern und erweicht dann allmählich bis 235° unter Gelbfärbung. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe, die durch Zusatz von Bromwasser bedeutend an Intensität zunimmt. Concentrirte Salzsäure erzeugt eine farblose Lösung, welche erst nach langem Stehen oder durch Erwärmen gelb bis roth wird.

Durch mehrstündiges Erwärmen mit Salzsäure oder noch besser mit alkoholischer Salzsäure wird Digitonin fast vollständig gespalten und liefert dabei zwei Zuckerarten: nämlich Dextrose und Galactose und krystallisirtes Digitogenin, $C_{15}H_{24}O_{13}$. Die Spaltung vollzieht sich nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Digitonin.}}{C_{27}H_{46}O_{14}} + H_2O = \underset{\text{Digitogenin.}}{C_{15}H_{24}O_{13}} + \underset{\text{Dextrose.}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Galactose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Noch viele andere Pflanzenstoffe geben bei der Behandlung mit verdünnten Mineralsäuren oder meistens auch mit Emulsin Glucose als Spaltungsproduct. Vom chemischen Standpunkte aus lässt sich jedoch über sie kaum mehr, als die überdies bei mehreren noch nicht einmal sichergestellte empirische Formel angeben. Die wenigen über diese Stoffe sichergestellten chemischen Daten sind, soweit sie ärztliches Interesse haben, im Bd. Pharmakologie enthalten.

Es gilt dies von den Saponinsubstanzen, d. i. einer grossen Zahl von Glucosiden, die infolge der Eigenschaften, kratzend zu schmecken, zum Niesen zu reizen, in wässerigen Lösungen stark zu schäumen, zusammengehörig erscheinen (v. Pharmakologie p. 721), ferner vom Strophanthin (ibid. p. 794), vom Glycyrrhizin (ibid. 573), endlich auch von den Schwefel und Stickstoff enthaltenden Glucosiden, nämlich der Myronsäure und dem Sinalbin (ibid. p. 775).

Auch mit diesen Glucosiden ist die Zahl der glucosidischen Stoffe noch nicht erschöpft, denn strenge genommen, sollten ja auch die vielen Gerbsäuren (vergl. hierüber Artikel Gerbstoffe), welche beim Kochen mit verdünnten Säuren Zucker abspalten, hier Erwähnung finden, ja noch mehr, es sollten alle Polysaccharide, welche nach Fischer als Glucoside der Zucker selbst zu betrachten sind, hieher gerechnet werden. Weniger berechtigt ist man, wie es Hlasiwetz vorgeschlagen hat, Verbindungen, die bei der Spaltung mit Säuren an Stelle von Zucker Phloroglucin abspalten, als Phloroglucide in diese ohnedies umfangreiche Classe von Verbindungen aufzunehmen. K. BRUNNER.

Gold, auch *Aurum* oder *Sol* genannt, ist ein zumeist auf secundärer Lagerstätte in Afrika, Californien, am Ural, ferner in Siebenbürgen und Ungarn in gediegenem Zustande vorkommendes Edelmetall. Das mittelst der Goldwäscherei oder des Amalgamationsprocesses gewonnene und durch Scheidung mittelst Quart oder durch den Affinirungsprocess gereinigte Metall besitzt eine charakteristische gelbe Farbe, deutlichen Metallglanz, sehr gutes Leitvermögen für Wärme und Elektricität. Gegen 1200° schmilzt es, in den stärksten, mittels des elektrischen Bogens zu erreichenden Hitzegraden ist es etwas flüchtig; sein specifisches Gewicht beträgt 19·5, sein Atomgewicht 197. Von Säuren, mit Ausnahme der Selensäure, wird es nicht angegriffen, durch Schmelzen mit Nitraten oder Alkalihydroxyden an der Luft wird es oxydirt. Leicht verbindet es sich mit freiem Chlor oder Brom (daher es auch in Königswasser, einen Gemisch von Salzsäure und Salpetersäure) beim Erwärmen löslich ist. Freies Jod dagegen greift Gold nicht merklich an, einzelne Jodide werden von Gold zu Jodüren reducirt. Die Anwendung zur Vergoldung, sowie zur Darstellung von Schmuckgegenständen und Münzen (wobei das Gold bekanntlich mit Silber oder Kupfer legirt werden muss), ist bekannt. Medicinisch-pharmaceutische Anwendung finden Blattgold und Goldschwamm.

Blattgold (*Aurum foliatum*) besteht aus reinem, kupferfreien, zu sehr dünnen Blättchen ausgehämmerten Gold, die so dünn dargestellt werden können, dass sie das Licht (mit grünlicher Farbe) durchlassen. Dasselbe dient einerseits zum Ueberziehen von Pillen, Tabletten etc., andererseits in der Zahntechnik als Füllungsmaterial. Aus dünnen Blättern zusammengerollte Stückchen sind als Pellets bekannt, die namentlich zur Ausfüllung kleiner bis mittelgrosser Höhlungen in Verwendung stehen.

Als Goldschwamm (ebenfalls in der Zahntechnik benutzt) bezeichnet man fein vertheiltes, aus Lösungen der Goldverbindungen durch reducirende Mittel gefälltes metallisches Gold; dasselbe wird für medicinische Zwecke meist in der Art bereitet, dass eine mit Kaliumbicarbonat neutralisirte und hierauf noch mit der gleichen Menge desselben Salzes versetzte Goldchloridlösung mit Oxalsäure erwärmt wird. Es scheidet sich dabei das Gold in Form eines matten, grauschwarzen, glanzlosen Pulvers ab.

Verbindungen des Goldes sind zwei Reihen bekannt: solche in denen dasselbe dreiwerthig auftritt (Goldoxyd-, Auri-Verbindungen) und solche, in denen es einwerthig (analog dem Silber) auftritt (Goldoxydul-, Auro-Verbindungen).

Erstere leiten sich ab vom Goldoxyd Au_2O_3, einem schwarzbraunen Pulver, das man erhält, wenn man eine Aurisalzlösung mit Aetzkali fällt und

den entstandenen Niederschlag gelinde erwärmt. Das Goldoxyd zersetzt sich schon beim Erhitzen auf 100° unter Entwicklung von Sauerstoff; mit Ammoniak liefert es das explosive Knallgold AuN_2H_3. — Die wichtigste unter den Auri-Verbindungen ist das Goldchlorid $AuCl_3$. Dasselbe entsteht bei der Einwirkung von elementarem oder nascirendem Chlor auf metallisches Gold als dunkelbraune, krystallinische, wasserlösliche Masse, die sich leicht mit Salzsäure und Metallchloriden additionell verbindet. — Die gewöhnlich als Goldchlorid, *Aurum chloratum*, bezeichnete und in der Medicin und Chemie verwendete Substanz ist eine Verbindung, der die Formel $AuCl_3 + HCl + 4 H_2O$ zukommt. Durch Lösen von Gold in Königswasser und wiederholtes Abdampfen mit Wasser und Salzsäure dargestellt, bildet dieses gebräuchliche Goldchlorid gelbrothe, zerfliessliche, in Wasser, Weingeist, Aether lösliche Krystallmassen von herbem Geschmack, die beim Erhitzen unter Verlust von Chlorgas in ein Gemenge von Goldchlorür und metallischem Gold sich umwandeln. Aus der wässerigen Lösung wird durch Metalle, Eisenvitriol, schweflige Säure oder Sulfite, Phosphorwasserstoff, durch viele organische Substanzen, wie Oxalsäure, Milchzucker etc. elementares Gold fein pulverig ausgefällt. Benutzt wird Goldchlorid als Aetzmittel; in neuerer Zeit wurde es von CALMETTE in 1%iger sterilisirter Lösung gegen Schlangenbiss empfohlen.

Sowie mit Salzsäure liefert Goldchlorid auch mit Chlornatrium ein Doppelsalz $AuCl_4Na + 2 H_2O$, das mit grösseren oder geringen Mengen unverbundenen Chlornatriums vermischt als Goldsalz in der Photographie und unter den Namen *Auro-Natrium chloratum* auch in der Medicin Anwendung findet. Man erhält es durch Zusammenabdampfen von Goldchloridlösung mit Kochsalzlösung in Form eines gelben bis rothgelben Krystallpulvers, das in 2 Theilen Wasser völlig, in Weingeist nur theilweise löslich ist. — Das sogenannte Goldarseniat, dessen Einführung in die Therapie versucht wurde, ist ein Gemisch von Goldchlorid mit Natriumarseniat. Analog dem Goldchlorid ist das Goldbromid und -jodid zusammengesetzt.

Goldbromid, $AuBr_3$, durch directe Vereinigung von Gold mit Brom erhältlich, ist in physikalischen und chemischen Eigenschaften dem Goldchlorid sehr ähnlich. Unter den Namen *Aurum tribromatum* wurde es neuerer Zeit gegen Epilepsie und Hemicranie empfohlen. An seiner Stelle wurde auch sein Doppelsalz mit Bromkalium $AuBr_4K + 2H_2O$ (*Auro-Kalium bromatum*) in Dosen von 8—12 *mg* verwendet. — Das Goldjodid *(Aurum trijodatum)* AuJ_3, entsteht beim Versetzen einer Goldchloridlösung mit Jodkalium als dunkelgrüner Niederschlag, der beim Trocknen an der Luft unter Abgabe von Jod zuerst in Goldjodür, schliesslich in elementares Gold übergeht. Mit Jodwasserstoff und Metalljodiden bildet es additionelle Verbindungen, die dem Auro-Natrium chloratum analog constituirt sind. — Das Goldcyanid *(Aurum tricyanatum)* $Au(CN)_3$, entsteht am besten durch Einwirkung von Säuren auf Kaliumgoldcyanid $Au(CN_4)_4K$ (aus $AuCl_3 + CNK$ erhältlich). Es bildet farblose, luftbeständige Krystallblätter, die in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind, bei 50° schmelzen und bei weiteren Erhitzen unter Entwicklung von Cyan und Rücklassung eines kohlehaltigen Goldes zersetzt werden. Es wird gegen Tuberculose empfohlen. Mit Metallcyaniden, ebenso mit Blausäure, gibt es analoge Doppelverbindungen wie die übrigen Halogensalze des Goldes.

Die Salze des Goldoxydes mit Oxysäuren sind nur wenig beständig; dagegen vermag das Goldhydroxyd (von dem eine Orthoform $Au(OH)_3$ und eine Metaform AuO_2H bekannt sind) mit Metallhydroxyden, wie Aetzkali, Magnesiumhydrat etc. sich unter Austritt von Wasser zu salzartigen Verbindungen zu vereinigen; es führt daher auch den Namen Goldsäure.

Goldoxydul- oder Auro-Verbindungen. Dieselben enthalten ein einwertiges Gold; das Goldoxydul hat somit die Formel Au_2O; es entsteht durch Trocknen seines Hydrates als braunviolettes Pulver, das in Wasser und

Alkohol unlöslich ist und mit Ammoniak einen blaugrauen explosiven Körper bildet.

Ein Derivat des Goldoxyduls ist der CASSIUS'sche Goldpurpur, den man durch Fällung von Goldchloridlösung mit einer chloridhaltigen Zinnchlorürlösung erhält. Es scheint aus zinnsaurem Zinnoxydul-Goldoxydul zu bestehen, vielleicht enthält es auch metallisches Gold beigemischt. — Von den dem Goldoxydul entsprechenden Halogen-Verbindungen ist das Goldchlorür *(Aurum monochloratum)*, AuCl, ein gelbweisser Körper, den man durch Erhitzen des Trichlorides erhält; bei etwas höherer Temperatur zerfällt es in Gold und Chlor. Das Goldbromür, AuBr, bildet eine gelblich graue, leicht zerreibliche, in Wasser unlösliche Masse, die als *Aurum monobromatum (Aurum bromatum)* ähnliche therapeutische Anwendung finden soll, wie das Tribromid. — Das Goldjodür *(Aurum monojodatum)* AuJ, entsteht durch Fällung einer Goldchloridlösung mit Jodwasserstoff oder Eisenjodür bei Vermeidung eines Ueberschusses an Fällungsmittel. Es bildet ein citronengelbes, geruchloses Pulver, das sich namentlich beim Erwärmen leicht zersetzt. Durch Jodwasserstoff wird es unter Abscheidung von Gold in Goldjodid-Jodwasserstoff AuJ_4H umgewandelt. — Das Goldcyanür *(Aurum monocyanatum)*, AuCN, das man durch Einwirkung von Goldhydroxydul auf Blausäure in geruch- und geschmacklosen, mikroskopischen sechsseitigen Tafeln erhalten kann, ist ein an trockener Luft haltbares, an feuchter Luft bei Beleuchtung sich grünlichgelblich färbendes Präparat, das beim Erhitzen unter Entwicklung von Cyangas metallisches Gold abscheidet. Es löst sich in heissem Aetzammon und Aetzkali, ferner in Thiosulfaten. Mit anderen Metallcyaniden liefert es Doppelverbindungen, die durch Addition von Halogen in Auri-Verbindungen übergehen können. Auch das Goldcyanür wird ähnlich dem Cyanid bei Tabes und Tuberculose empfohlen.

Ausser dem Goldoxydul und dem Goldoxyd ist noch ein Golddioxyd $Au_2O_4(AuO_2)$ bekannt. Dasselbe entsteht beim Erhitzen von Goldmetahydroxyd AuO_2H auf 150—180 als ockerbraunes Pulver, das bei höherer Temperatur in Gold und Sauerstoff zerfällt.

Goldsulfür AuS entsteht durch Kochen einer mit H_2S gesättigten Lösung von Kaliumgoldcyanür mit Salzsäure als stahlgraues Pulver, das beim Erhitzen in Sauerstoff sofort zu Gold und SO_2 zerfällt.

Das Goldsulfid Au_2S_3 entsteht durch Fällung einer Goldlösung mit Schwefelwasserstoff als dunkler Niederschlag. - Beide Schwefelverbindungen des Goldes haben die Fähigkeit sich mit Alkalisulfiden zu Verbindungen zu vereinigen, die man ob ihrer Analogie mit den entsprechenden Producten der Arsen-, Antimon- und Zinnsulfide wohl als Alkalisulfaurite, resp. Alkalisulfaurate aufzufassen hat.

Zum Nachweis von Gold in Verbindungen benutzt man folgende Reactionen: Auf Kohle vor dem Löthrohr, entweder für sich oder unter Zusatz von Soda geschmolzen, geben Goldverbindungen ein gelbes, weiches, stark glänzendes Metallkorn, das in Säuren unlöslich, in Königswasser aber löslich ist. Wird diese Lösung mit Filtrirpapier aufgesaugt und das Papier mit etwas chloridhältiger Zinnchlorürlösung betupft, so entsteht eine purpurrothe Färbung. — Aus Goldlösungen wird durch Reductionsmittel (Eisenvitriol, Oxalsäure) pulverförmiges, dunkelgraues metallisches Gold gefällt, das unter dem Polirstahl Glanz annimmt. Wird in die Lösungen SH_2 eingeleitet, so entsteht ein braunschwarzer Niederschlag, der in Schwefelammon löslich ist und aus dieser Lösung durch Zusatz verdünnter Säure wieder gefällt wird. — Durch Metalle, ebenso durch den elektrischen Strom wird elementares Gold pulverig oder schwammig ausgeschieden. A. KWISDA.

Harn. Harnuntersuchung. Der Harn — das Excret der Niere — wird theils durch Diffusionsvorgänge in den BOWMAN'schen Kapseln, theils durch vitale Thätigkeit der Epithelzellen der gewundenen Harncanälchen erzeugt (S. Interne Medic. I. S. 794). Neue Untersuchungen machen es wahrscheinlich, dass selbst das Wasser durch die Zellen activ ausgeschieden wird, und damit die Harnbildung wesentlich ein echter Secretionsvorgang ist. — Im Harne erscheint (bis auf einen unwesentlichen Bruchtheil) der ganze Stickstoff der im Organismus zersetzten Proteïnsubstanzen (Eiweisskörper im weitesten Sinne), ferner die überschüssigen, durch Nahrung und Getränk stets von neuem dem Körper zugeführten Salze. Im Harn finden sich Stoffe, die ihr Vorhandensein bestimmten Störungen des Stoffwechsels verdanken, finden sich endlich viele als Gift oder Arzneimittel dem Körper einverleibte Substanzen wieder, u. zw. theils unverändert, theils als Spaltungs- und anderweitige Umwandlungsproducte.

Daraus folgt die Bedeutung, welche der Untersuchung des Harnes (Uroskopie) bei Beurtheilung sowohl der Ernährungsvorgänge im gesunden und kranken Organismus, sowie der pharmakodynamischen und toxischen Wirkungen zukommt.

Der Ausmittelung der Mengen einzelner Bestandtheile geht die Untersuchung der „allgemeinen Eigenschaften" voraus. Darunter versteht man die Feststellung der Menge, des spec. Gewichtes und der Consistenz (einschliesslich der Auswerthung der festen Stoffe), der optischen Eigenschaften, des Geruches und der Reaction.

Allgemeine Eigenschaften.

I. **Menge** des Harnes (jetzt fast nur nach dem Volum bestimmt) beträgt beim erwachsenen gesunden Manne 1400—2000 *ccm* (im Mittel 1500 *ccm*); bei Frauen um etwa 200 *ccm* weniger. Das Minimum fällt in die ersten Morgenstunden (vor dem Erwachen), das Maximum etwa 2 Stunden nach reichlichen Mahlzeiten, also vor allem nach der Hauptmahlzeit.

Ein Kind entleert den 1. Tag nach der Geburt etwa 12 *ccm*, dann nach je 2 Tagen um das gleiche Volum mehr (am 3. Tag 24 *ccm*, am 5. Tag 36 *ccm* u. s. w. bis zum 12. Tag); ein Kind von $^1/_2$ Jahr etwa 800 *ccm*.

Zum Behufe der quantitativen Analyse sammelt man den Harn von 24 Stunden (vom Morgen des einen bis zum Morgen des anderen Tags), nachdem man vorher die Blase entleert, in graduirten Cylindern; zur qualitativen Untersuchung eignet sich besonders Morgenharn. Die Messung geschieht am besten bei 15—16° R. Zimmertemperatur.

Gewöhnlich steht die Menge im umgekehrten Verhältnisse zum spec. Gewicht, zur Farbenintensität und dem Säuregrade.

Physiologische Abnahme der Harnmenge beobachtet man bei verminderter Flüssigkeitszufuhr, bei starker Schweissproduction (wegen vicariirender Thätigkeit der Haut z. B. in der Sonnenhitze). Pathologische Verminderung des Harnes, bis zum gänzlichen Versiegen sich steigernd (Anurie), bei acuten Fieberprocessen in Folge grösserer Perspiratio insensibilis oder Schweissecretion; nach Erbrechen und Diarrhöe (weil das Wasser auf anderen Wegen den Körper verlässt); bei vermindertem arteriellen oder erhöhtem venösen Druck (Blutungen, Anämie, Kachexien, matter Herzthätigkeit und vor dem Eintritt des Todes); endlich bei manchen Zuständen, die mit Reizung des Nervensystems einhergehen z. B. Erschütterung des Hirns, Eklampsie, manchen Intoxicationen (z. B. Bleivergiftung). — Mechanische Anurie tritt durch die verschiedensten Hindernisse der Entleerung ein.

Physiologische Vermehrung folgt reichlicher Nahrungs- und Flüssigkeitsaufnahme und tritt bei kühler Temperatur ein (verminderte Transspiration). Krankhafte Vermehrung (Polyurie) begleitet verstärkten ar-

teriellen Druck (z. B. Aorteninsufficienz, Nierenschrumpfung), die Resorption von Exsudaten und hydropischen Ansammlungen, manche Neurosen z. B. Hysterie („urina spastica"); sie tritt als Wirkung von Diureticis ein und erreicht ihre höchsten Grade als Diabetes mit oder ohne Ausscheidung von Zucker (D. mellitus und insipidus).

II. **Reaction.** Normaler Harn reagirt wegen seines Gehaltes an Natriumdihydrophosphat (NaH_2PO_4) sauer (röthet blaues und violettes Lackmuspapier); Anwesenheit von freien Säuren hat keinen wesentlichen Einfluss darauf; die Säuren sind fast vollständig als Salze darin gebunden enthalten; nur von Harnsäure kann eine grössere Menge in dem oben genannten sauren Phosphat gelöst sein und dann die saure Reaction entsprechend steigern.

Unter gewissen Verhältnissen bläut der Harn rothes oder violettes Lackmuspapier (alkalische Reaction) oder er bläut rothes und röthet blaues (amphotere R.) oder endlich er wirkt auf keines ein (neutrale R.).

Die amphotere Reaction rührt von gleichzeitiger Anwesenheit von Natriumdihydrophosphat NaH_2PO_4 (sauer reagirend) und Dinatriumhydrophosphat Na_2HPO_4 (schwach alkalisch) her und hat keine diagnostische Bedeutung. Die neutrale Reaction hat, als Uebergangsstadium zur alkalischen, auch die Bedeutung der letzteren. — Die alkalische Reaction kann von kohlensaurem Ammon (bei der alkalischen Gährung des Harnes) oder von „fixen" kohlen- und phosphorsauren Alkalien herrühren; im ersteren Falle nimmt das gebläute Lackmuspapier beim Trocknen seine ursprüngliche Farbe wieder an (Verflüchtigung des Ammoniumcarbonates); im andern Falle ist die Farbenänderung selbst in der Wärme bleibend. Diese Unterscheidung ist semiotisch wichtig. Bei Anwesenheit von Ammoniumcarbonat ist ferner zu beachten, ob der Harn schon alkalisch die Blase verlässt, oder erst nach der Entleerung alkalisch wird; im letzteren Fall: ob bald oder nach längerem Stehen.

Rührt die Alkalescenz des Harnes von „fixen Alkalien" her (HNa_2PO_4, Na_3PO_4, Na_2CO_3 oder den entsprechenden Kalisalzen), so wird er nach kurzer Zeit trüb, von ausgefallenen Erdphosphaten d. h. phosphorsaurem Calcium und Magnesium: $Ca_3(PO)_2$ und $Mg_3(PO_4)_2$; ist der Harn ammoniumcarbonathältig, so stammt die Trübung auch noch von Tripelphosphat und Bakterien.

Verdankt der Harn die alkalische Reaction der Anwesenheit von fixen Alkalicarbonaten, so hat dies keine pathologische Bedeutung; man beobachtet dies nach Einfuhr von grösseren Mengen alkalischer Mineralwässer oder vom Genuss solcher Früchte, die reichlich Citronen-, Wein- oder Aepfelsäure enthalten, da diese Säuren als Endproduct ihrer Umwandlung im Körper Kohlensäure liefern, die als Alkalicarbonat ausgeschieden wird. — Auch bei gemischter Kost soll zur Zeit der Magenverdauung der Harn vorübergehend alkalisch werden.

Bei längerem Stehen kann der Harn eine Abnahme seiner sauren Reaction dadurch erfahren, dass sich die gelöst gewesene Harnsäure krystallinisch ausscheidet. Wichtiger ist die Abnahme und das endliche Umschlagen in die alkalische Reaction in Folge der Harngährung. Diese wird durch mehrere Arten von Spaltpilzen, besonders *Micrococcus ureae* und *Bacterium ureae*, hervorgerufen, indem der Harnstoff unter Wasseraufnahme in kohlensaures Ammonium zerfällt (siehe weiter „Harnstoff"). Diese Hydratation erfolgt durch Einwirkung eines in den Bakterien enthaltenen, von ihnen erzeugten Fermentes, das sich nicht im Harn gelöst findet, das aber aus ihnen isolirt werden kann, indem man in alkalischer Gährung begriffenen Harn — (noch besser das eiterige Sediment eines Cystitisharnes) mit starkem Alkohol fällt, den mit Alkohol gewaschenen Niederschlag mit Wasser extrahirt und filtrirt; das Filtrat zersetzt Harnstoff. Hat man aber die Bakterien vor der Fällung entfernt (z. B. indem man den Harn durch ein poröses Thonfilter saugt, so erhält man kein wirksames Extract. Die alkalische Gährung verräth sich durch widerlichen Geruch,

Trübung und blässere Farbe des Harnes (wegen suspendirter feiner Partikelchen). — Die alkalische (faule) Gährung kann schon in der Blase eintreten, wenn die Bakterien durch Sondirung mit unreinen Instrumenten in sie eingeführt worden sind. Sicher ist, dass auch ohne diese Eingriffe die Spaltpilze ausnahmsweise in die Blase einwandern können, nicht sicher aber der Weg, auf dem es geschieht. — Durch den Gehalt an kohlensaurem Ammon in der Blase alkalisch gewordener Harn ist immer pathologisch und fordert zur weiteren Untersuchung der Ursache auf, und ist überdies durch die heftig reizende (ätzende) Wirkung des Ammoniumcarbonats auf die Schleimhaut bedeutungsvoll.

Eine besondere „saure Harngährung," die man früher annahm, besteht nicht; gelegentliche Zunahme der Säure kann beim Stehen durch zufällige Essig- oder Milchsäure (?)- Gährung beobachtet werden, ist aber ohne Bedeutung.

Die Reaction des Harnes ist stärker sauer nach reichlicher Einnahme eiweissreicher Nahrung (also nach gesteigertem Zerfall von Nahrungseiweiss), bei angestrengter Muskelthätigkeit (stärkerem Eiweissumsatz) und bei Fieberprocessen (gesteigertem Zerfall von Organeiweiss). Reichliche Einfuhr von Säuren vermag beim Menschen und bei den Carnivoren keine wesentliche Zunahme der sauren Reaction des Harnes zu erzeugen, weil die Säuren in der Blutbahn theils durch Alkalicarbonate neutralisirt werden, theils (wenn diese nicht mehr ausreichen) durch Abspaltung von Ammoniak aus den Eiweissstoffen, der die Säuren bindet.

Die Bestimmung des Säuregrades des Harns bietet manche Schwierigkeit und ist klinisch ohne Bedeutung. Man kann zu einer abgemessenen Menge Harn so lange aus einer Bürette Zehntel-Normal-Natronlauge (die im Liter 4 *g* NaOH enthält) zufliessen lassen, bis violettes Lackmuspapier schwach blau gefärbt wird. Man rechnet nun auf Oxalsäure um, d. h. wie viel Oxalsäure enthalten sein müsste, um die verwendete Menge NaOH zu neutralisiren. Da 4 *g* NaOH genau 6·3 *g* krystallisirte Oxalsäure ($C_2O_4H_2 + 2\,H_2O$) neutralisiren, so entspricht jeder *ccm* verbrauchter Lauge 0·0063 *g* Oxalsäure. Man rechnet auf das Tagesquantum des Harnes die Menge der Oxalsäure um. Die Resultate sind ungenau, weil es keine neutral reagirenden Phosphate gibt, und man nur bei Verwendung wenig empfindlichen Lackmuspapiers eine Neutralgrenze bekommt; dann ist aber wegen der Unempfindlichkeit des Reagenspapiers eine zu grosse Latitude für die Grenze gegeben. Phenolphthaleïnlösung und Cochenilletinctur sind gute Indicatoren für die Titration von Natriumdihydrophosphat, eignen sich aber wegen der Farbe des Harnes nicht. — Darum bestimmt man jetzt statt der Acidität lieber die Menge der als Dihydrophosphat enthaltenen Phosphorsäure (S. 466).

III. **Specifisches Gewicht.** Das specifische Gewicht des Harnes, d. h. um wie viel er schwerer ist, als das gleiche Volum Wasser, ist von den in ihm gelösten festen Stoffen abhängig, und die Bestimmung nur in Rücksicht auf diese von Interesse. Man bestimmt das specifische Gewicht gewöhnlich mit Aräometern („Urometer"), welche eine directe Ablesung desselben gestatten. Urometer, deren Skale (1000—1040) auf einer Spindel angebracht ist, lassen nur sehr ungenaue Bestimmungen zu; am besten ist die Skale auf zwei Spindeln vertheilt. Feine Aräometer haben überdies in die Spindel eingeschmolzene kleine Thermometer, um die Temperatur, bei der die Ablesung geschieht, zu bestimmen. Man braucht dann den Harn nicht erst auf jene Temperatur (gewöhnlich 15° C) zu bringen, bei der das Aräometer geaicht ist, man hat nur für je 3°, um welche das Thermometer mehr als die Aichungstemperatur zeigt, 1 Aräometergrad (0·001) zu dem abgelesenen Werthe zuzurechnen (weil ja durch die Wärme der Harn ausgedehnt, minder dicht ist, und somit die Spindel tiefer einsinken lässt, daher weniger Grade zeigt); für

je 3° unter der Aichungstemperatur bringt man 0·001 von dem abgelesenen specifischen Gewicht in Abzug.

Ein eigens construirtes Urometer, das die 4. Decimale mit Leichtigkeit bestimmen lässt, ist von LOHNSTEIN angegeben.

Genauer, aber viel zeitraubender und umständlicher ist die Bestimmung mit dem Pyknometer; da sie überdies eine gute analytische Wage erfordert, so eignet sie sich für practische Zwecke nicht. Man füllt das Pyknometer (ein 20—30 *ccm* fassendes Fläschchen aus sehr dünnem Glase, das mit einem Glaspfropf, der eine haarfeine centrale Bohrung hat, geschlossen wird) nach einander mit Wasser und mit dem zu prüfenden Harn (bei der gleichen Temperatur), und bestimmt das Gewicht beider. Der Quotient aus dem Gewicht des Harnes dividirt durch das des Wassers drückt das specifische Gewicht aus, und muss dann auf 4° C (grösste Dichte des Wassers), eventuell auch auf den luftleeren Raum umgerechnet werden.

Das specifische Gewicht steht im geraden Verhältnisse zur Menge der festen Harnbestandtheile, im verkehrten zum Volum. Bei Erwachsenen schwankt es zwischen 1·017 und 1·020; es kann auf 1002 sinken (urina spastica) und etwas weniges über 1·040 steigen (Diabetes). Ohne Kenntnis der Tagesmenge des Harnes hat die Bestimmung des specifischen Gewichtes keinen besondern Werth. Morgenharn und der einige Stunden nach einer reichlichen Mahlzeit gelassene Harn haben ein höheres specifisches Gewicht, als zu anderen Tageszeiten oder nach reichlichem Trinken. Harn, dessen Volum und specifisches Gewicht gross ist, deutet auf Diabetes; niedriges specifisches Gewicht und spärliche Harnmenge auf Kachexien, Nierenerkrankungen.

Man kann entweder das gefundene specifische Gewicht auf ein angenommenes mittleres reduciren (SCHOTTEN) oder daraus die Menge der festen Stoffe abschätzen. — Nimmt man bei Erwachsenen die mittlere Harnmenge zu 1500 *ccm* mit einem Gehalte an festen Bestandtheilen von 60 *g* an, so hat der Harn im Mittel das specifische Gewicht 1·015. Um nun das gefundene Tagesvolum und specifische Gewicht auf diese Mittelwerthe zu reduciren, multiplicirt man die Tagesmenge mit den letzten zwei Decimalen des gefundenen specifischen Gewichtes, dividirt durch 1·500 und addirt diesen Quotienten zu 1000. Diese Zahl gibt das reducirte specifische Gewicht an. Je nachdem sie unter oder über 1015 gefunden wird, kann man daraus auf eine Verminderung oder Vermehrung der festen Stoffe schliessen.

Würden die Gewichtsmengen der einzelnen Bestandtheile des Harnes in einer constanten Relation zu einander stehen, so liesse sich ihre Gesammtmenge aus dem specifischen Gewichte genau berechnen. Da dies nicht der Fall ist, und die Stoffe überdies weit auseinanderliegende specifische Gewichte haben (die anorganischen Salze ein um etwa die Hälfte höheres, als der Harnstoff, Zucker, das Eiweiss), so ist nur eine annähernde Schätzung möglich. Das Product aus den beiden letzten Decimalen des specifischen Gewichtes und dem Factor 2·33 (HÄSER'scher Coëfficient) für Erwachsene, oder 1·7 für Kinder gibt die Anzahl Gramme fester Stoffe in 1 Liter Harn an. Da der HÄSER'sche Coëfficient für normale Harne empirisch bestimmt ist, so fallen die Schätzungen bei Zucker- oder Eiweiss haltigen Harnen sehr ungenau (zu niedrig) aus.

Eine genau gewichtsanalytische Bestimmung ist wegen der Zersetzlichkeit des Harnstoffs (bei der Temperatur des Wasserbades) etwas complicirt. Man muss eine gewogene Menge von Harn in einem eigens construirten Wasserbade, das eine verlustfreie Aufsammlung des sich abspaltenden Ammoniaks gestattet, zur Trockene abdampfen. Die Differenz der Gewichte vor und nach dem Abdampfen gibt die Hauptmenge der zurückbleibenden festen Stoffe an; dazu muss aber die als Sulfat bestimmte Menge von Ammoniak, auf Harnstoff umgerechnet, zuaddirt werden. Diese Methode ist für klinische Zwecke viel zu zeitraubend.

VI. Farbe und Klarheit. Normaler Harn ist klar und bernsteingelb. Nach einigem Stehen scheidet sich ein Wölkchen (*nubecula*) ab, das sich langsam zu Boden senkt; es besteht aus Schleim, dem einige Schleimkörperchen, Epithelzellen und etwas pulveriger Detritus eingebettet sind.

Concentrirte Harne trüben sich beim Erkalten von sich ausscheidenden Uraten; minder concentrirte setzen nach stundenlangem Stehen oft ein rothes Krystallmehl (Harnsand, Harngries) ab. Harne, die beim Lassen schon trüb sind, sind pathologisch. (Ursache der Trübung siehe Harnsedimente). Die gelbe Farbe des Harns rührt von mehreren Farbstoffen her, von denen nur das Urobilin näher bekannt ist.

Ist der Harn diluirt, so erscheint er blassgelb, bisweilen in dünneren Schichten kaum von Wasser unterscheidbar; bei steigender Concentration geht seine Farbe von bernsteingelb, durch rothgelb, in gelbroth und roth („hochgestellter" Harn) verschiedene Nuancen durch. — Sehr lichte Harne werden bei anämischen Processen, bei Hydrurie, Diabetes insipidus, granulärer Niere, hysterischen Krampfanfällen entleert. Dunkler gefärbte Harne (wo indes die Färbung zum Theil von pathologischen Farbstoffen herrührt) begleiten acute Fieberprocesse.

Mannigfache Farbenänderungen erfährt der Harn durch Beimischung abnormer Farbstoffe, die von krankhaften Processen oder von Einfuhr gewisser Stoffe herstammen.

Gummiguttgelber oder grünlichgelber Harn wird nach Einnahme von Senna, Rheum, Santonin und äusserer Anwendung von Chrysarobin entleert. Von icterischem Harn unterscheidet er sich dadurch, dass er auf Zusatz von Alkalien blutroth, nach Zusatz von Säure wieder gelb wird. Santoninharn unterscheidet sich von den übrigen, von übergehender Chrysophansäure gefärbten, dadurch, dass er mit Natronlauge versetzt, den Farbstoff an Amylalkohol abgibt (Hoppe-Seylel), was in den anderen Fällen nicht erfolgt. — Gelbgrün bis grünlichbraun und nahezu schwarz wird der Harn durch Gallenfarbstoffe gefärbt; sein Schaum ist gelb. Grünlichgelb bis grünlichschwarz erscheint er nach Einnahme von Thallin; braun (den dunklen icterischen Harnen sehr ähnlich, aber ohne deutlich gelben Schaum) durch Anwesenheit von Methaemoglobin, Melanin (bei Melanosen), von Oxydationsprodukten des Hydrochinon und Brenzcatechins bis zu den als Endprodukt erscheinenden Huminsubstanzen (sogenannter „Carbolharn") und bei Einnahme verschiedener aromatischer Körper. Bei Melanin und Brenzcatechin beobachtet man, dass der gelb gelassene Harn beim Stehen an der Luft allmählig von der Oberfläche nach der Tiefe dunkel wird. — Braunroth erscheint der Harn durch abnorme Vermehrung von Urobilin und durch Haematoporphyrin (nach langem Gebrauch von Sulfonal). — Rothbraun bis braun kann er von mehr oder minder verändertem Hämoglobin gefärbt sein (Hämoglobinurie). Gelbroth bis blutroth nach Einnahme von Antipyrin; blutroth und undurchsichtig erscheint er nach Beimischung frischen Blutes (besonders bei Blasenblutungen). Sehr selten sind blaue Harne (gelegentlich bei Typhus und Cholera beobachtet); sie sind immer schon in Fäulnis übergangen; die blaue Farbe rührt von Indigo her. Endlich beobachtet man milchige, gelblichweisse, undurchsichtige Harne bei Chylurie (von reichlichem Fettgehalt).

Harne, die frei von Eiweiss und Zucker sind, pflegen in der Mehrzahl (70%) optisch inactiv zu sein; etwa 19% drehen die Polarisationsebene schwach nach rechts, etwa 11% nach links. Diese letzteren scheinen gepaarte Glykuronsäuren zu enthalten. Pathologische Harne zeigen bisweilen Dichroismus (Blut).

V. Geruch. Frischgelassener Harn hat normalerweise einen schwachen, nicht unangenehmen Geruch. Der widerliche („urinöse") Geruch faulenden

Harns rührt vor allem von Ammoniumcarbonat; bei solchen, die Eiweiss enthalten, noch von verschiedenen Zersetzungsprodukten dieses, z. B. von Schwefelwasserstoff her. Der Körper, der dem frischen Harne den Geruch ertheilt, ist bisher unbekannt. Einen specifischen Geruch nimmt der Harn an nach Genuss von Schinken, Kalbfleisch, Knoblauch, schwarzem Kaffe, sowie nach Einnahme mancher Harze und Balsame: Copaiva, Cubeben, Tolubalsam, Sandelholz. — Nach Genuss von Spargel riecht er besonders widerlich; nach längerem Einathmen von Terpentin erinnert sein Geruch an den von Veilchen.

VI. Normale Harnbestandtheile und ihre mittlere Tagesmenge.

Feste Stoffe 60 *g*
Harnstoff 30 *g*
Harnsäure 0·7 *g*
Kreatinin 0·8 *g*
Hippursäure 0·5
Chlor 9 *g* = 15 *g* NaCl.

Gesammtphosphorsäure 3·5 *g* (H_3PO_4)
Schwefelsäure 2·5 *g* (H_2SO_4)
Salpetersäure: (HNO_3) wenige Milligramm
Kali (K_2O) 3·5 *g*; Natron (Na_2O) 6 *g*; Ammoniak (NH_3) 0·6 *g*
Magnesia (MgO): 0·6; Kalk (CaO): 0·3 *g*
Eisen (Fe): 0·01 *g*.

Bei Kreatinin, Hippursäure und Chlor schwanken die Tagesmengen um das bezeichnete Mittel sehr beträchtlich, da sie von der Art der Nahrung abhängig sind. — Ausser den oben angeführten organischen Bestandtheilen gibt es noch eine grosse Zahl anderer, die alle zusammen nur wenige Gramme betragen: die sogenannten Xanthinkörper, Oxalursäure, Rhodansäure, flüchtige Fettsäuren, Milchsäure (?), Fleischsäure, Oxalsäure, Glycerinphosphorsäure; Kohlehydrate; die Aetherschwefelsäuren des Phenols, para-Kresols, Brenzcatechins, Indoxyls und Skatoxyls, ferner Hydrocumarsäure, Para-Oxyphenylessigsäure; Harnfarbstoffe (Urobilin), Fermente (Pepsin) und noch einige nicht genauer bekannte Stoffe. Endlich gelöste Gase: CO_2 und Stickstoff.

A) Normale Harnbestandtheile.

a) Organische Bestandtheile.

I. Harnstoff *(Urea).* Der Stickstoff der im Körper zerfallenden (aus der Nahrung oder den Geweben stammenden) Eiweisssubstanzen verlässt den Organismus — abgesehen von sehr geringen Mengen von Ammoniak — in Gestalt stickstoffhältiger organischer Verbindungen, deren einfachste der Harnstoff ist. Er ist bei den Säugethieren das wichtigste Endproduct des Stoffwechsels der stickstoffhältigen Substanzen; in ihm treten etwa $85\frac{1}{2}\%$ des gesammten Stickstoffs aus.

Vorkommen. Er findet sich in allen Flüssigkeiten und fast in allen Geweben des Menschen und der Säugethiere und mancher kaltblütigen Vertebraten.

Darstellung. Harn wird mit einem Gemisch von 2 Volumen kaltgesättigter Barythydratlösung und 1 Volum Baryumnitratlösung (Liebig'sche Barytlösung) versetzt, so lange sich noch ein Niederschlag bildet, dann filtrirt und das Filtrat zu dickem Sirup eingedampft, den man mit dem doppelten Volum Alkohol versetzt. Nach einiger Zeit wird der alkoholische Auszug, der den Harnstoff enthält, abfiltrirt und der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt. Das einen dünnen Sirup bildende Filtrat scheidet auf Zusatz von überschüssiger, mässig starker Salpetersäure einen braunen Krystallbrei (salpetersauren Harnstoff) aus, der durch Filtration getrennt, zwischen Fliesspapier abgepresst und in einer Schale unter Erwärmen und allmähligem Zusatz von feingepulvertem kohlensaurem Baryum zersetzt wird. Das nun gewonnene, mit Thierkohle entfärbte Filtrat, das neben Harnstoff noch Baryumnitrat enthält, dampft man zur Trockene ein, und extrahirt mit kaltem Alkohol, der nur den Harnstoff aufnimmt. Beim Einengen der alkoholischen Lösung krystallisirt er aus und wird noch durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigt.

Man stellt den Harnstoff auch synthetisch in folgender Weise dar: Entwässertes gelbes Blutlaugensalz (8 Theile) wird mit entwässerter Pottasche (3 Theilen) in einem bedeckten gusseisernen Tiegel erhitzt und in die geschmolzene Masse allmählig Mennige (15 Theile) eingetragen. Es erfolgt Reduction der letzteren. Nachdem sich das Blei zu Boden gesetzt, giesst man die Schmelze vorsichtig von dem Bodensatz auf eine Eisenplatte ab. Die erstarrte Masse (rohes cyansaures Kalium) löst man in Wasser, setzt schwefelsaures Ammon (8 Theile) zu, dunstet auf ein kleines Volum ein, lässt erkalten, filtrirt von dem auskrystallisirten Kaliumsulfat ab, und dampft die Lösung, die nun cyansaures Ammonium enthält, zur Trockene ein. Dabei erfolgt durch intramoleculäre Umlagerung die Umsetzung des letzteren zu Harnstoff, der aus dem Trockenrückstande mit Alkohol ausgezogen wird. — Diese erste Darstellung eines sonst im Thierkörper entstehenden Stoffes aus anorganischem Material unter Bedingungen, die nie im Thierkörper vorkommen, ist im Jahre 1828 Wöhler gelungen. Sie durchbrach die Schranke zwischen organischen und anorganischen Verbindungen und entzog der Hypothese einer besonderen „Lebenskraft" eine wichtige Stütze.

Eigenschaften. Der Harnstoff bildet lange, dem quadratischen System angehörende, meist vierseitige Säulen; er ist farb- und geruchlos, von kühlendem, salpeterartigem Geschmack, in Aether unlöslich, leicht in Alkohol, noch leichter in Wasser löslich; er reagirt neutral und schmilzt bei 131°.

Chemische Beziehungen. Der Harnstoff ist das Diamid der Kohlensäure (Carbamid), in welcher zwei Hydroxyle (HO, s. S. 58) durch die Amidgruppe NH_2 ersetzt sind: $CO\langle{}^{NH_2}_{NH_2}$. Diese Auffassung seiner Constitution, obgleich nicht ganz einwandfrei, entspricht noch am besten seinen verschiedenen Entstehungsweisen und chemischen Beziehungen, und hat den Vorzug der Einfachheit. So entsteht Harnstoff synthetisch aus Phosgen ($COCl_2$) und Ammoniak: $COCl_2 + 2NH_3 = CO\langle{}^{NH_2}_{NH_2} + 2ClH$; ferner aus Cyanamid ($CN.NH_4$) durch Aufnahme von Wasser:

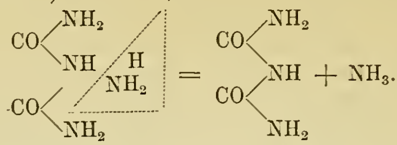
$$CN.NH_4 + H_2O = CO(NH_2)_2$$

oder durch Erhitzen von carbaminsaurem Ammonium unter Austritt von Wasser: $CO\langle{}^{NH_2}_{O.NH_4} = CO\langle{}^{NH_2}_{NH_2} + H_2O$ und auf andere Arten. Der Harnstoff wird auch als Spaltungsproduct zusammengesetzterer Verbindungen z. B. Harnsäure, Kreatin, Kreatinin, Sarkin u. s. w. erhalten. — Seine Wasserstoffatome (besonders drei derselben) lassen sich leicht durch Alkoholradicale (alkylirte Harnstoffe) oder doch Säureradicale ersetzen. Zu diesen sog. „Ureïden" gehören wichtige Vertreter aus der Harnsäuregruppe.

Verbindungen. Der Harnstoff vereinigt sich mit Säuren, Basen und Salzen zu gut charakterisirten, meist krystallinischen Verbindungen. Die wichtigsten sind: 1) Salpetersaurer Harnstoff $CO(NH_2)_2.HNO_3$, farblose, sechsseitige Tafeln bildend, entsteht durch Zusatz reiner concentrirter Salpetersäure zur Harnstofflösung (s. Gewinnung des Harnstoff aus Harn). 2) Oxalsaurer Harnstoff $2CON_2H_4.C_2O_4H_2 + H_2O$, durch Vermischung beider Bestandtheile entstehende glashelle Krystalltafeln. — Beide Verbindungen dienen zum Nachweis von Harnstoff. 3) Beim Eindampfen von Harn krystallisiren oft mikroskopische sechsseitige Tafeln der Verbindung $CO(NH_2)_2.ClNa + H_2O$. 4) Salpetersaures Quecksilberoxyd fällt aus Harnstofflösung verschieden zusammengesetzte Verbindungen, von denen die wichtigste $2CO(NH_2)_2.Hg(NO_3)_2.3HgO$ (weil auf ihrer Bildung die Liebig'sche Methode der Harnstoffbestimmung beruht) entsteht, wenn man verdünnte schwachsaure (etwa 7%ige) Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd zu etwa 2%iger Harnstofflösung giesst. Flockiger, allmählig körnig werdender Niederschlag.

Zersetzungen. Von den mannigfachen Zersetzungen, die der Harnstoff erleiden kann, sind zum Verständnis verschiedener Vorgänge die nachstehenden bemerkenswerth: 1. Wird trockener Harnstoff erhitzt, so schmilzt er, und stösst Ammoniak aus; es sublimirt etwas kohlensaures Ammonium

und die ursprünglich dünnflüssige, nun dichter gewordene Schmelze enthält (neben etwas Cyanursäure) Biuret, das nach der Gleichung entsteht:



Extrahirt man die Schmelze mit etwas Wasser, setzt Natronlauge und ganz blassblaue Kupfervitriollösung zu, so färbt sich die Lösung purpurviolett: sogenannte „Biuretreaction" (s. bei „Peptone"). — 2. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt den Harnstoff unter Aufnahme von Wasser (Hydratation) zu Ammoniak und Kohlensäure: $CO(NH_2)_2 + H_2O = CO_2 + 2NH_3$. Auf diesem Vorgang beruht die KJELDAHL'sche Methode der Harnstoffbestimmung. Der gleiche Process vollzieht sich bei der alkalischen Harngährung durch Einwirkung von Bakterien. — 3. salpetrige Säure oder unterbromigsaure Alkalien zersetzen den Harnstoff in Kohlensäure, Wasser und Stickstoff; im ersteren Falle nach der Gleichung: $CO(NH_2)_2 + 2HNO_2 = CO_2 + 3H_2O + 2N_2$ (KNOP'sche Harnstoffbestimmung); im anderen Falle:

$$CO(NH_2)_2 + 3NaBrO = CO_2 + 2H_2O + 3NaBr + N_2$$

(HÜFNER'sche Methode).

Nachweis: Einige Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit, welche, wenn sie Eiweiss enthält, davon durch Coagulation befreit werden muss, werden auf einem Objectglase vorsichtig fast zur Trockene eingedampft. Man lässt abkühlen, legt ein Deckgläschen auf und lässt einen Tropfen reiner (nicht gelbgefärbter) Salpetersäure zutreten. Der sich bildende salpetersaure Harnstoff lässt sich an den dachschieferartig angereihten Krystalltäfelchen erkennen. Flüssigkeiten, die arm an Harnstoff sind, z. B. Punctionsflüssigkeiten, dampft man vorher auf dem Wasserbade zum dicksten Sirup ein, zieht mit wenig Alkohol aus, filtrirt, verdampft neuerdings zum Sirup und verfährt mit diesem, wie eben beschrieben wurde.

Quantitative Bestimmung. Bei Harnen, die keinen Zucker, nur sehr wenig Eiweiss enthalten, wo der Chlorgehalt nicht wesentlich vermindert ist (die also mit Silbernitrat einen starken, käsigen Niederschlag geben) und nicht von fiebernden Kranken stammen, lässt sich aus dem specifischen Gewichte (bis 1·020) die Harnstoffmenge ungefähr abschätzen: Die letzten beiden Zahlen durch Zehn getheilt, geben den ungefähren %-Gehalt an: z. B. spec. Gewicht 1·015 entspricht 1·5% Harnstoff; zwischen 1·020 und 1·030 steigt der Gehalt von 2—4%; Fieberharne von dem specifischen Gewicht 1·020 enthalten dagegen viel mehr als 2%.

Von den zahlreich vorgeschlagenen Bestimmungsmethoden sind nur wenige praktisch brauchbar, und selbst durch diese wird nicht sowohl die Menge des Harnstoffs als vielmehr die des Gesammtstickstoffs gewöhnlich ausgewerthet. Von diesem entfallen aber nach PFLÜGER und BOHLAND nur 86·6% auf den Harnstoff.

1. LIEBIG'sche Methode (von PFLÜGER verbessert). Sie beruht darauf, dass man zu einer abgemessenen Menge Harn, der durch Zusatz LIEBIG'scher Barytlösung (s. S. 440) von den Phosphaten und Sulfaten befreit ist, eine Lösung von Quecksilbernitrat von bekannter Concentration (1 *ccm* entsprechend 0·01 *g* Harnstoff) zufliessen lässt, bis aller Harnstoff und die anderen stickstoffhältigen Stoffe ausgefällt sind. Der Moment, wo mehr als die nöthige Menge Titerlösung zugesetzt wird, verräth sich dadurch, dass hinzugefügte Soda einen gelben Niederschlag von Quecksilberoxychlorid bildet. — Zur Ausführung der Bestimmung benöthigt man: a) LIEBIG'sche Barytlösung, b) gesättigte Natriumcarbonatlösung c) Quecksilbernitratlösung, die im Liter 77·2 *g* Quecksilberoxyd enthält (LIEBIG'sche Titerflüssigkeit.)

α. Gewöhnliche Methode für klinische Zwecke. 40 *ccm* Harn werden in ein trockenes Glas eingemessen, mit 20 *ccm* Barytlösung versetzt, sorgfältig umgerührt und durch ein trockenes Faltenfilter filtrirt. Vom Filtrat misst man genau 15 *ccm* (entsprechend 10 *ccm* Harn) in ein Becherglas, lässt von der Titerflüssigkeit soviel *ccm* in einem continuirlichen Strahle zufliessen, als die letzten zwei Zahlen des (auf 3 Decimalen bestimmten) specifischen Gewichtes betragen (z. B. bei dem specifischen Gewichte von 1·015 auf einmal 15 *ccm*), und prüft ob die Grenze nicht überschritten ist, indem man von dem gut umgerührten Harngemische mittels Glasstabes einen Tropfen auf eine weisse Porzellanplatte breitet und einen Tropfen der Sodalösung seitlich zutreten lässt. Beim Vereinigen der Tropfen entsteht ein weisser Niederschlag; ist dieser am Rande blassgelb gefärbt, so ist die Grenze erreicht und man liest die Menge der verbrauchten Titerflüssigkeit an der Bürettentheilung ab. Ist dies aber nicht der Fall, so lässt man in kleinen Mengen, zuletzt tropfenweise die Titerflüssigkeit zu, jedesmal die Prüfung mit der Sodalösung wiederholend, bis sich die Grenzreaction zeigt. Dann wiederholt man mit einer neuen Harnmenge die Operation, indem man aber jetzt gleich nahezu soviel Titerlösung auf einmal zusetzt, als man zur Erreichung der Endreaction bei der ersten Bestimmung verbraucht hat. Aus der Menge der verbrauchten Titerflüssigkeit lässt sich nur dann direct die Menge des Harnstoffes berechnen, wenn von ihr nicht beträchtlich mehr oder weniger als 30 *ccm* verbraucht worden sind, weil der Titer streng genommen nur für 2% Harnstoff richtig gestellt ist. Dann drückt die Zahl der verbrauchten *ccm* die Gramme Harnstoffe im Liter aus, weil 1 *ccm* 0·01 *g* Harnstoff entspricht. Andernfalls muss man in der Rechnung eine Correctur anbringen. Hat man auf 10 *ccm* Harn weniger als 30 *ccm* verbraucht, so muss man für je 5 *ccm*, die weniger verbraucht worden sind, 0·1 *ccm* von der abgelesenen Zahl abziehen. Hat man bei der ersten Bestimmung mehr als 30 *ccm* benöthigt, dann setzt man vor der zweiten Bestimmung auf je 2 *ccm*, die man mehr verbraucht hat, dem Harngemische 1 *ccm* Wasser zu. — Eine andere Correctur ist wegen des Kochsalzgehaltes des Harnes nöthig; dieses setzt sich nämlich mit dem Quecksilbernitrate um in Chlorquecksilber und Natriumnitrat; es wird also ein entsprechender Bruchtheil der Titerflüssigkeit ausser Wirksamkeit gesetzt, um welchen daher mehr Titerlösung zugesetzt werden muss, als für das Ausfällen des Harnstoffs nöthig wäre. Experimentell ist festgestellt, dass bei Verbrauch von 10—20 *ccm* Titerflüssigkeit 1—2 *ccm*, bei 20—30 *ccm* Titerflüssigkeit 2—2·5 *ccm* in Abzug zu bringen sind. — Enthält der Harn in Folge von Gährung schon Ammoniumcarbonat, so wird dieses durch eine besondere Titrirung ausgemittelt, und werden auf je 17 *mg* Ammoniak, die man gefunden, 30 *mg* zu der in einer anderen Portion bestimmten Harnstoffmenge zugerechnet.

Rautenberg hat die Liebig'sche Methode dahin modificirt, dass die Harnmischung durch messerspitzenweisen Zusatz von reinem Calciumcarbonat beständig neutral gehalten wird.

Die Liebig'sche Methode hat den Vorzug, dass sie leicht und in kurzer Zeit ausführbar ist, und nahezu genau den Gesammt-Stickstoff des Harns ermittelt, der für viele Stoffwechselbestimmungen massgebender als die Menge des Harnstoffs ist. Will man dessen wirkliche Menge wissen, so multiplicirt man die nach der Liebig'schen Methode gefundene Zahl mit $^{14}/_{30}$ um den Stickstoffgehalt zu erfahren; von diesem bringt man 13·4% (die in anderen Verbindungen enthalten sind) in Abzug und multiplicirt den Rest mit $^{30}/_{14}$; das Product gibt die wirkliche Harnstoffmenge in Grammen an.

Die Liebig'sche Methode ist in Harnen, die erhebliche Mengen anderer Amide (Leucin, Tyrosin bei acuter Phosphorvergiftung und acuter gelber Leberatrophie) oder mehr als Spuren von Eiweiss enthalten, nicht direct

ausführbar. — Enthält der Harn Eiweiss, so muss dieses vorher entfernt werden, indem man eine gemessene Menge in einer Porzellanschale zum Kochen bringt, nachdem man ihm 1—2 Tropfen Essigsäure zugesetzt hat. Nach dem Erkalten filtrirt man von dem Eiweissgerinnsel in einen Messkolben und füllt das verdunstete Wasser bis zum ursprünglich verwendeten Volum auf. Mit dem Filtrat verfährt man wie mit eiweissfreiem Harn. — Enthält der Harn (nach Einnahme verschiedener Mineralwässer oder Arzneimittel) grosse Mengen von Chlor-, Brom- oder Jod-Alkalien, von Hippursäure, Salicylsäure und ähnlichen Verbindungen, so müssen diese vorher durch Silbernitrat ausgefällt werden, ähnlich wie bei der folgenden genauern

β) PFLÜGER'schen Modification, die sich wegen des zeitraubenden Verfahrens nicht zu klinischen Zwecken eignet, sondern für genaue Stoffwechselstudien dient. Sie setzt eine vorherige Bestimmung der Halogene voraus, um zu ermitteln, wieviel Silbernitrat zu deren vollständiger Ausfällung aus einer bestimmten Menge (z. B. 10 *cm*) Harn nöthig sein wird.

Man neutralisirt hierauf 15 *ccm* der LIEBIG'chen Harn-Barytmischung sehr genau mit verdünnter Salpetersäure, unter Benützung eines feinen Streifens von violettem Lackmuspapier; setzt dann die vorher ausgemittelte Menge Silberlösung zum Ausfällen der Halogene (Cl, Br, J) zu, rührt um und lässt nun von der titrirten Quecksilbernitratlösung soviel *ccm* in einem Strahl zufliessen, als die letzten zwei Zahlen des specifischen Gewichtes anzeigen, indem man ununterbrochen das Harngemisch rührt. Hierauf lässt man von einer Normalsodalösung (die 53 *g* reines trockenes Natriumcarbonat im Liter enthält) soviel *ccm* zufliessen, dass die Flüssigkeit eben noch sauer ist. Um diese Menge nicht bei jeder einzelnen Operation erst bestimmen zu müssen, stellt man sich eine empirische Tabelle auf, die anzeigt, wieviel *ccm* der Sodalösung einer bestimmten Menge Quecksilberlösung (von 10—35 *ccm*) entsprechen. Nach dem Sodazusatz bringt man einen Tropfen des Harngemisches auf eine schwarze Glasplatte zu einem Tropfen aufgeschwemmtem Natriumbicarbonat, und rührt mit einem Glasstab rasch durch. Tritt keine Gelbfärbung (Grenzreaction) ein, so lässt man einen *ccm*, zuletzt einzelne Tropfen Titerflüssigkeit und die entsprechende Sodamenge zufliessen, bis die Endreaction erreicht ist. Man wiederholt mit einer neuen Portion Harn die Bestimmung, indem man jetzt in einem Strahl die gefundene Menge der Quecksilberlösung zufliessen lässt und den Eintritt der Grenzreaction beobachtet. Die Correction in der Berechnung nimmt man nach der Formel vor: Correctur $= -(V_1 - V_2) \times 0.08$, wo V_1 die Summe der *ccm* von Harn-Barytmischung, Salpetersäure, Silbernitrat- und Sodalösung; V_2 die verbrauchten *ccm* Quecksilberlösung bedeutet. Diese Correcturzahl zieht man von der abgelesenen Menge der Titerflüssigkeit ab; aus der Differenz berechnet man erst die Harnstoffmenge.

2. Die KJELDAHL'sche Methode beruht darauf, dass alle stickstoffhältigen Körper des Harnes durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure den Stickstoff in Gestalt von Ammon abgeben, das mit Schwefelsäure verbunden, so lange sich nicht verflüchtigt, als Säure im Ueberschuss da ist. Man erhitzt zweckmässig 5 *ccm* (bei Harnen von einem specifischen Gewicht unter 1·015 aber 10 *ccm*) Harn in einem Rundkolben mit 10 *ccm* conc. (nach PFLÜGER mit 40 *ccm* rauchender) Schwefelsäure, der man einige Tropfen Kupfersulfat zugesetzt hat, auf dem Sandbade 1 (nach PFLÜGER einige) Stunden, bis die Flüssigkeit grünlich oder farblos ist; lässt dann ganz erkalten und verdünnt vorsichtig mit etwa 50 *ccm* Wasser. Nach dem Erkalten giesst man die Flüssigkeit in einen grösseren Destillirkolben und spült den Zersetzungskolben mit etwa 50 *ccm* nach. Man giesst nun (etwa 40 *ccm*) durch vorgängiges Erhitzen von etwa beigemischtem Ammoniak befreite Natronlauge vom specifischen Gewicht 1·34 nach, schliesst rasch mit dem das Kühlrohr tragenden Pfropf den Kolben, bringt in die Vorlage 50—100 *ccm* Zehntelnormalschwefelsäure (oder 20 *ccm* Halbnormaloxalsäure nach SALKOWSKI) und erhitzt den Destillirkolben bis stärkeres Stossen das Ende der Operation anzeigt. Der von Ammoniak nicht neutralisirte Antheil der vorgelegten Schwefelsäure wird durch Titration mit Zehntelnormalnatronlauge bestimmt („rücktitrirt"); als Indicator dient ein Tropfen alkoholischer Rosolsäurelösung; die Grenzreaction ist die nicht wieder verschwindende Rothfärbung der Flüssigkeit.

KJELDAHL selbst schreibt die Rücktitrirung der überflüssigen Schwefelsäure mit Jodkalium, jodsaurem Kalium und Natriumhyposulfit vor. Die freie

Schwefelsäure macht eine äquivalente Menge Jod frei, das dann durch die entsprechende Menge titrirter Natriumhyposulfitlösung bestimmt wird. Aus den verbrauchten *ccm* erfährt man die Menge des frei gemachten Jodes und damit die Menge der freien, nicht durch Ammoniak neutralisirten Schwefelsäure. Die Anzahl der durch das Ammoniak neutralisirten *ccm* Schwefelsäure multiplicirt man mit 1·4 und erfährt die Milligramme Stickstoff in 5 *ccm* Harn. Hat man 20 *ccm* Halbnormaloxalsäure vorgeschlagen, so zieht man die Zahl der zum Rücktitriren verbrauchten Halbnormallauge ab; die Differenz mit 0·07 multiplicirt, gibt die Procente Gesammtstickstoff im Harn an. — Der sonst zur Beendigung der Oxydation empfohlene Zusatz von Kaliumpermanganat ist für Harn überflüssig; ebenso der von Kupfer- oder Quecksilberoxyd.

HEINTZ und RAGSKY bestimmten (vor KJELDAHL) das Ammoniak als Ammoniumchloroplatinat, gewichtsanalytisch.

3. Eine von WILL-VARRENTRAP für Eiweisssubstanzen angegebene, und von Fr. SCHNEIDER und SEEGEN für den Harn ausgearbeitete Methode besteht darin, dass der letztere in einem Rundkolben mit Natronkalk in einem eigens geformten Sandbade erhitzt und der sich entwickelnde Ammoniak in einem Kugelapparate aufgesammelt wird. Seine Menge bestimmt man durch Titriren mit Normalschwefelsäure. Die Methode liefert befriedigende Resultate und verdiente mehr geübt werden.

4. E. RIEGLER empfiehlt den Harnstoff mittels MILLON'schem Reagens (10 *ccm* Quecksilber in 130 *ccm* Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1·4 gelöst und mit 140 *ccm* Wasser verdünnt) in CO_2 und Stickstoff zu zerlegen, und beide Gase vereint in einem Azometer aufzusammeln. In eine 14 *cm* lange, 2 *cm* weite Eprouvette, die mit einem Kautschukpfropf schliessbar ist, wird 1 *ccm* Harn gebracht. Der Pfropf hat ein nach dem Azotometer leitendes Glasröhrchen eingepasst und ein Hahn-Trichterrohr, durch das man 2 *ccm* und 4 Tropfen MILLON'sches Reagens zulässt. Nach einer $^1/_2$ Stunde liest man das Gasvolum ab. 1 Gramm Harnstoff liefert 724 (statt der berechneten 744) *ccm* beider Gase zusammen (auf 0° und 760 *mm* Druck reducirt). Um auf Harnstoff umzurechnen, dividirt man das Volum der Gase durch 2 und multiplicirt mit dem empirischen Factor 2·202.

5. BUNSEN empfahl, den Harn mit alkalischer Chlorbaryumlösung zu fällen und von dem Filtrat eine gemessene Menge in einem Glasrohr eingeschmolzen auf 220° zu erhitzen. Der Harnstoff spaltet sich unter Wasseraufnahme in CO_2 und Ammoniak; die Kohlensäure wird in Gestalt des abgeschiedenen Baryumsalzes gewichtsanalytisch bestimmt und daraus die Menge des sie liefernden Harnstoffs berechnet. Diese Methode setzt einen geübten Arbeiter voraus.

6. Methode von KNOP-HÜFNER. Der Harn, in gemessener Menge, wird mittels Bromlauge (alkalische Hypobromitlösung) in CO_2 und Stickstoff zersetzt; die Kohlensäure wird von der Lauge absorbirt, der Stickstoff steigt aus dem Entwickelungsgefäss in eine Messröhre auf. Aus dem Volum des Stickstoffs erfährt man die Menge des zersetzten Harnstoffs, da 7 Theile des ersteren 15 Theilen des letzteren entsprechen.

Die BUNSEN'sche und die HÜFNER'sche Methode bestimmen fast nur den dem Harnstoff entstammenden Stickstoff. Nach HUPPERTS Versuchen findet man die Gesammtmenge des Stickstoffs aus der nach HÜFNER erhaltenen Ziffer, wenn man diese bei Normalharnen mit 1.136, bei Fieberharnen mit 1.18 multiplicirt.

7. OECHSNER DE CONINCK macht den Stickstoff mit Natriumhypochlorit (Auszug von Chlorkalk mit Sodalösung) aus dem Harnstoff frei und misst ihn auch in einer graduirten Röhre. — Man könnte den Stickstoff auch nach der DUMAS'schen Methode bestimmen, indem man mit Kupferoxyd eingedampften Harn ins Verbrennungsrohr bringt.

Menge. Ein erwachsener Mann scheidet je nach der Beschaffenheit der Nahrung und dem Masse der Arbeit 25—40 *g* Harnstoff in 24 Stunden aus; Frauen etwas weniger, Kinder zwar absolut viel weniger, aber in Verhältnis zum Körpergewichte mehr. (1 Kilo Körpergewicht des Erwachsenen scheidet 0·4—0·6 *g*; 1 Kilo eines Kindes von 8—11 Jahren 0·8 *g*; in den ersten sechs Lebensjahren gar 1 *g* aus).

Bei dem Eingangs angegebenen Umstande, dass beim Menschen und Fleischfresser der Harnstoff das wichtigste Endproduct des Eiweissumsatzes

ist, hat die Bestimmung seiner Menge (und noch mehr der Menge des Gesammtstickstoffs) einen grossen Werth zur Beurtheilung des Stoffwechsels. Es enthalten 45 *dkg* Rindfleisch ungefähr 100 *g* Eiweiss oder 15·5 *g* Stickstoff, was 33·2 *g* Harnstoff entspricht. Man kann den Eiweissumsatz bestimmen, indem man die Harnstoffmenge mit 3·01 (die Stickstoffmenge mit 6·45) multiplicirt. Beim Menschen beträgt die Stickstoffausscheidung in 24 Stunden im Durchschnitt 0·21 *g*. Nach Pflüger beträgt der Eiweissumsatz bei mässiger Arbeit 1·46 *g* pro Kilo Körpergewicht, bei schwerer Arbeit 1·61 *g* (93 *g* und 108 *g* für die Person). Näheres im Artikel „Stoffwechsel."

Steigerung der Harnstoffausscheidung (also des Eiweisszerfalls) findet statt bei reichlicher Fleischnahrung, Wasserzufuhr und Aufnahme von Kochsalz; pathologisch bei Fieberprocessen (gesteigerter Zerfall des Gewebseiweisses). Vermehrung des Gesammtstickstoffs bei Vergiftung mit Phosphor, Arsen und Antimon, mit Kohlenoxyd und bei dyspnoischen Zuständen. Verminderung tritt ein bei eingeschränkter Nahrungsaufnahme, bei Abstinenz und schweren Lebererkrankungen (wegen verminderter Harnstoffbildung), ferner bei verschiedenen Nierenerkrankungen (wegen behinderter Ausscheidung).

Bildung des Harnstoffs. Durch directe Oxydation von Eiweiss ist bisher Harnstoff nicht erhalten worden; dagegen entstehen durch die verschiedensten Spaltungsvorgänge aus dem Eiweiss Amidosäuren z. B. Glykokoll, Leucin u. s. w., die in den Körper eingeführt, die Harnstoffmenge steigern, also vielleicht Vorstufen der Harnstoffbildung sind. v. Schröder hat erwiesen, dass kohlensaures Ammon, oder solche Ammonsalze, die im Körper zu kohlensaurem Ammon umgewandelt werden (z. B. ameisensaures) in der Leber in Harnstoff übergehen. Damit ist aber die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass noch andere Vorgänge im Körper ablaufen, die Harnstoff erzeugen.

Leitet man Blut, dem Ammoniumcarbonat oder -Formiat zugesetzt ist, durch eine überlebende Leber, so tritt es mit Harnstoff beladen aus; exstirpirt man Thieren die Leber, so ist, trotz Injection von Ammonsalzen, das Blut doch an Harnstoff ärmer; also muss die Leber, wenn auch nicht das einzige, so doch ein wichtiges Organ seiner Bereitung sein. Ob die Eiweissstoffe durch fermentartige Wirkung des Zellenprotoplasmas zuerst in Amidkörper zerfallen, die dann durch Oxydation und Hydratation Harnstoff abspalten; oder ob eine totale Zerspaltung derselben zu Wasser, carbaminsaurem oder kohlensaurem Ammon und sofortige Synthese des Harnstoffs aus diesen Endproducten zu Stande kommt, lässt sich noch nicht entscheiden.

II. **Kreatinin.** Das Kreatinin ist Methylglykocyamidin und entsteht durch Austritt von Wasser aus dem Kreatin, in das es wieder durch Wasseraufnahme übergeht. Seine Constitution drückt die Formel

$$C{=}NH \begin{cases} NH - CO \\ \quad\quad\;\; | \\ N(CH_3) - CH_2 \end{cases}$$

aus. Das Nähere über seine chemischen Beziehungen und sein Verhalten siehe Artikel „Harnstoffverbindungen."

Es kommt im Harn des Menschen (nicht des Säuglings) und mancher Fleischfresser vor. Der grösste Theil des Kreatinin's scheint aus der Fleischnahrung zu stammen und seine Ausscheidungsgrösse geht darum meist parallel mit der des Harnstoffs. Darum ist seine Menge bei Krankheiten, wo der Stoffwechsel darniederliegt, vermindert. Seine Ausscheidungsgrösse hat vorderhand keine verwerthbare klinische Bedeutung.

Reactionen. Kreatinin reducirt manche Metalloxyde (nicht alkalisches Wismutnitrat); Fehling'sche Lösung wird beim Erwärmen reducirt, aber nur rothgelb verfärbt, weil das Kupferoxydul in Lösung bleibt. Grössere Mengen Kreatinin im Harn werden daher die Trommer'sche Probe beeinträchtigen. — Setzt man zu verdünnter Kreatininlösung (Harn) einige Tropfen frisch bereiteter nur eben röthlich gefärbter Lösung von Nitroprussidnatrium, darauf

einen Tropfen Natronlauge, so entsteht rothe Färbung, die ziemlich rasch in gelb übergeht (WEYL'sche Reaction); versetzt man diese Lösung mit überschüssiger Essigsäure und erhitzt, so wird sie grün bis blau durch Berlinerblaubildung (SALKOWSKI.) S. weiter unten b. Aceton. Verdünnte Kreatininlösung (noch 1:1500) oder Harn mit wässeriger Pikrinsäurelösung und einigen Tropfen verdünnter Natronlauge versetzt, färbt sich bei Zimmertemperatur roth (JAFFÉ'sche Reaction). Traubenzucker gibt die Reaction nur beim Anwärmen; dagegen ist Verwechselung mit Aceton möglich. Concentrirte Pikrinsäurelösung fällt aus dem Harn nach 24 Stunden neben Harnsäure die JAFFÉ'sche Doppelverbindung, bestehend aus Kaliumpikrat + 1 Kreatin + 1 Pikrinsäure.

Gewichtsbestimmung. Wenn alkoholische Lösungen von Kreatinin und Chlorzink zusammengebracht werden, so entstehen zu Kugeln oder Rosetten angeordnete mikroskopisch feine Nadeln. Die Herstellung dieser auch in Wasser schwerlöslichen Verbindung dient zur Gewichtsbestimmung des Kreatinins. Der Harn muss vorher, falls er Eiweiss enthält, durch Erhitzen; wenn Zucker, durch Vergähren davon frei gemacht werden. 200—300 *ccm* Harn werden mit Kalkmilch alkalisch gemacht und mit Chlorcalciumlösung, so lang noch ein Niederschlag erfolgt, versetzt. Man filtrirt, wäscht den Niederschlag und dampft Filtrat und vereinigte Waschwasser, indem man mit etwas Essigsäure sauer erhält, zum Sirup ein. Dieser wird noch warm mit 50 *ccm* 97%igem Alkohol vermischt in ein Becherglas umgeleert, die Schale noch mit Alkohol nachgespült und so der Brei mit einer Platte bedeckt 10 (besser 24) Stunden stehen gelassen; man filtrirt durch ein kleines Filterchen, extrahirt noch mehrmal den Brei mit Alkohol und dunstet die Filtrate bis auf etwa 50 *ccm* ein. Dann setzt man ½ *ccm* säurefreie alkoholische Chlorzinklösung von dem specifischen Gewicht 1·20 zu und lässt nach tüchtigem Umrühren durch 2—3 Tage an kühlem Ort stehen. Das ausgeschiedene Kreatininchlorzink bringt man auf ein kleines, getrocknetes und gewogenes Filterchen, indem man das durchgelaufene Filtrat zum Aufbringen und Nachspülen des Niederschlags benützt. Nach vollständigem Abtropfen wäscht man mit kleinen Portionen Alkohol, bis von der durchfliessenden Silberlösung nicht mehr gefällt wird. Trocknet bei 100° und wägt. 100 Theile Kreatininchlorzink entsprechen 62·42 Theilen Kreatinin. Zeigt sich der Niederschlag bei mikroskopischer Untersuchung durch andere Krystallformen verunreinigt, so dampft man ihn mit Salpetersäure ein, glüht, extrahirt dann das Zinkoxyd mit Wasser, trocknet, glüht nochmal und wägt; 22·4 Theile ZnO entsprechen 62·42 Theilen Kreatinin.

KOLISCH schlägt vor, den alkoholischen Sirup mit Essigsäure, Natriumacetat und Sublimat zu fällen, und im Niederschlag den N des Kreatinins nach KJELDAHL zu bestimmen. Das Xanthokreatinin, das nach MONARI bei starken Märschen im Harne auftreten soll, scheint nicht zu existiren.

III. Harnsäure, *Acidum uricum*, $C_5H_4N_4O_3$.

Vorkommen. Harnsäure findet sich im Harn der Säugethiere; sie bildet den Hauptbestandtheil im Harne der Vögel und Reptilien und wurde auch bei Wirbellosen als Secret von Drüsen, die den Nieren entsprechen, gefunden, z. B. in den grünen Drüsen der Crustaceen, in der BOJANUS'schen Drüse der Lungenschnecken, in den MALPIGHI'schen Gefässen der Insecten. — Patholgischer Weise tritt sie in grösserer Menge in Gichtknoten, im Blut und Transsudaten bei Arthritis und Leukomie; bei letzterer auch im Knochenmark auf.

Darstellung. Das einzig lohnende Ausgangsmaterial sind Schlangenexcremente, die wesentlich aus harnsaurem Ammon bestehen. Man kocht sie mit 10%-iger Natronlauge so lange, als noch Ammoniak entweicht, lässt einige Zeit absitzen, und decantirt dann (oder filtrirt) die Lösung in 10%-ige Salzsäure. Es scheidet sich fast farbloses Krystallmehl von Harnsäure ab, das zur vollständigen Reinigung noch einmal in Lauge gelöst, mit Salzsäure

ausgefällt und auf einem Filter mit kaltem Wasser ausgewaschen wird. Zur Entfärbung der Schlangenexcremente kann man sie auch in concentrirter Schwefelsäure lösen und die Lösung in grossen Ueberschuss von Wasser giessen. Am Boden sammelt sich die feinpulverige Harnsäure.

Aus Menschenharn kann man kleine Mengen durch Ausfällung mit Salzsäure und Reinigung nach obigen Methoden auch erhalten. Die von Horbaczewsky angegebene Synthese durch Zusammenschmelzen von Glykokoll mit 7—15 facher Menge Harnstoff und kurzem Erhitzen ist theoretisch interessant, kann aber nicht als Gewinnungsmethode dienen, da man nie mehr als höchstens 0·2 *g* Glykocoll in Arbeit nehmen darf und nur Spuren von Harnsäure erhält.

Eigenschaften: Reine Harnsäure ist ein farbloses, glänzendes Mehl, aus mikroskopischen rechtseitigen, mannigfach rissigen Täfelchen bestehend. Grundform ist die rhombische Tafel. Die aus dem Harn spontan oder auf Zusatz von Salzsäure sich ausscheidenden Krystalle sind immer gefärbt (gelb, rothbraun oder bei Salzsäurezusatz braunviolett) und von den mannigfachsten Formen (s. Sedimente). — Die Harnsäure ist in Alkohol und Aether unlöslich; in Wasser sehr schwer löslich (1 Theil braucht 1900 Theile kochendes und mehr als 14000 Theile kaltes Wasser), dagegen in manchen Salzlösungen z. B. von Natriumacetat, Natriumphosphat (dadurch im Harn gelöst erhalten), besonders von Lithiumsalzen bedeutend leichter löslich (100 Theile einprocentiger Lithiumcarbonatlösung lösen 4 Theile Harnsäure), daher lithiumhältige Mineralwässer gegen Blasensteine empfohlen werden. Piperazin, in concentrirteren Lösungen angewendet, löst noch mehr Harnsäure; bei Concentrationen aber, die der Organismus verträgt, hat es weniger lösende Kraft, als die Lithiumsalze.

Chemische Beziehungen. Wird trockene Harnsäure stärker erhitzt, so zersetzt sie sich ohne vorher zu schmelzen, und liefert unter anderen Ammoniak, Blausäure, Cyanursäure, Harnstoff. Von den zahlreichen Zersetzungen die durch verschiedene Reactionen erhalten wurden, sind diejenigen von besonderem Interesse, die zur Erkenntniss der Constitution dieser Säure führen; vor allem Oxydationen. Verschiedene Oxydationsmittel liefern verschiedene Producte; die einen liefern Diureïde (Allantoïn), die anderen namentlich Monoureïde (Alloxan); ein Oxydationsmittel erzeugt aber merkwürdigerweise beide Ureïde gleichzeitig.

1. Erhitzt man Harnsäure mit Jodwasserstoff- oder Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 170°, so zerfällt sie in Glykokoll und Harnstoff (beziehungsweise in NH_4 und CO_2), also der umgekehrte Gang von Horbaczewsky's Synthese:

$$\underset{\text{(Harnstoff)}}{3CO(NH_2)_2} + \underset{\text{(Glykokoll)}}{C_2H_5NO_2} = \underset{\text{(Harnsäure)}}{C_5H_4N_4O_3} + 3NH_3 + 2H_2O$$

Zersetzungsgleichung:

$$\underset{\text{(Harnsäure)}}{C_5H_4N_4O_3} + 5H_2O = \underset{\text{(Glykokoll)}}{C_2H_5NO_2} + 3CO_2 + 3NH_3.$$

2. Bei mässiger Oxydation z. B. durch Mangansuperoxydlösung, rothes Blutlaugensalz oder Kalilauge, nimmt die Harnsäure Wasser und Sauerstoff auf und zerfällt in Allantoïn und CO_2:

$$\underset{\text{(Harnsäure)}}{C_5H_4N_4O_3} + O + H_2O = \underset{\text{(Allantoïn)}}{C_4H_6N_4O_3} + CO_2.$$

Das Allantoïn bietet insoferne Interesse, als es im embryonalen Leben einer der stickstoffhältigen Stoffwechselprodukte ist und in der Allantoisflüssigkeit (dem harnartigen Secret der Urniere) und noch im Harn saugender Kälber u. s. w. sich findet. — Das Allantoïn enthält 2 Harnstoffreste

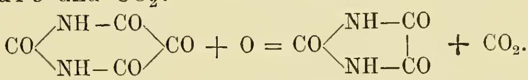
$CO<^{NH-}_{NH-}$; es ist also ein Diureïd und zwar der Glyoxylsäure

$CO<^{NH-CH-NH}_{NH-CO\quad NH_2}>CO$; in der That zerfällt es durch Aufnahme von Wasser und Sauerstoff (beim Kochen mit Barytwasser) in Harnstoff und Oxalsäure.

3. Nimmt man die Oxydation der Harnsäure mit kalter concentrirter Salpetersäure oder mit Braunstein und Schwefelsäure vor, so zerfällt sie unter Wasser- und Sauerstoffaufnahme in Alloxan und Harnstoff:

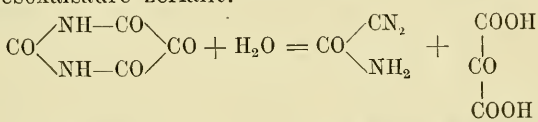
$$C_5H_4N_4O_3 + H_2O + O = C_4H_2N_2O_4 + CO(NH_2)_2.$$
(Harnsäure) (Alloxan) (Harnstoff)

Alloxan bildet grosse farblose rhombische Prismen. — Steigert man die Oxydation mit Salpetersäure, indem man erhitzt, so zerfällt das Alloxan weiter in Parabansäure und CO_2:



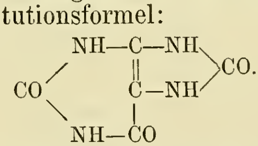
(Alloxan) (Parabansäure)

Da Alloxan durch Kochen mit starken Alkalien unter Wasseraufnahme in Harnstoff und Mesoxalsäure zerfällt:

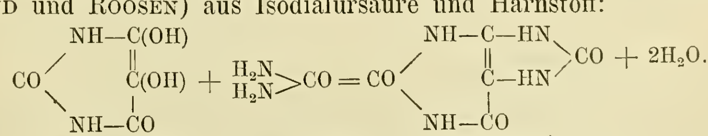


(Alloxan) (Harnstoff) (Mesoxalsäure)

so muss in ihm ein Harnstoffrest sein; es ist „Oxalylharnstoff". Aus diesen Zersetzungsvorgängen, aus der Möglichkeit eine vierfachmethylirte Harnsäure zu erhalten, folgt die Constitutionsformel:



Dass die Harnsäure ein complexes Harnstoffderivat ist folgt schon daraus, dass bei den verschiedenartigsten chemischen Eingriffen Harnstoff so häufig als eines der Zerlegungsprodukte erhalten wird; dass ihr der Diureïdcharakter zukommt, d. h., dass sie sich aus 2 Molekülen Harnstoff aufbaut, dafür spricht die Thatsache, dass sie glatt in Harnstoff und Alloxan zerfällt, welches selbst ein Ureïd ist. Dass sie nur 4 NH (Imidgruppen) und keine Amidogruppe (NH_2) enthält, dafür spricht die Erfahrung, dass durch Substitution von 4 H mit Methyl (CH_3) sich eine vierfach methylirte Harnsäure erhalten lässt, die mit Salzsäure zerlegt nur Methylamin liefert und keinen Ammoniak, was der Fall sein müsste, wenn im Harnsäuremolekül NH_2 enthalten wäre. Für die Assymmetrie der Constitution endlich spricht die Synthese (nach Behrend und Roosen) aus Isodialursäure und Harnstoff:



(Isodialursäure) (Harnstoff) (Harnsäure)

4. Durch Reduction der Harnsäure mittelst Natriumamalgams erhält man Xanthin $C_5H_4N_4O_2$ und Hypoxanthin $C_5H_4N_4O$. Ueber beide s. „Harnstoffverbindungen."

Salze: Die Harnsäure ist schwach zweibasisch und bildet darum zwei Reihen von Verbindungen, die „Urate."

Die neutralen (2 univalente Metallatome enthaltend) werden schon durch CO_2 in die Biurate (saure Urate) überführt z. B.

$$\underset{\text{(neutrales Urat)}}{C_5H_2Na_2N_4O_3} + CO_2 + H_2O = \underset{\text{(saures Urat)}}{C_5H_3NaN_4O_3} + NaHCO_3.$$

Das Ammoniumbiurat (saures harnsaures Ammon) findet sich in Blasensteinen, im Vögel- und Amphibienharne, im Menschenharne als Sediment bei alkalischer Gährung; 1600 Theile Wasser lösen 1 Theil desselben. — Das Natriumbiurat ist der Hauptbestandtheil von Schlangenmist und des „Sedimentum lateritium" (s. Sedimente); es löst sich bei 15° in 1200 Theilen Wasser und in 125 Theilen von siedendem. — Das Kaliumbiurat und Calciumbiurat sind leichter löslich, als die beiden anderen und kommen in geringer Menge in Sedimenten und Concrementen vor. — Die neutralen Urate sind künstlich hergestellt und kommen wohl im Organismus wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit nicht vor.

Nachweis. Ausser der Schwerlöslichkeit der Harnsäure ist für sie besonders charakteristisch die sogenannte „Murexidprobe." Dampft man eine Spur derselben mit einigen Tropfen Salpetersäure in einem Urschälchen zur Trockene, so entsteht ein zwiebelrother Fleck; betupft man diesen mit Ammoniak, so wird er purpurroth (Murexid-purpursaures Ammon); betupft man ihn mit Natron- oder Kalilauge, so wird er violettblau (die analogen Salze der Purpursäure). Durch die Salpetersäure wird nämlich die Harnsäure in Harnstoff und Alloxan gespalten; durch Erwärmen zerfällt dieses in Alloxantin, Parabansäure und CO_2; Alloxantin setzt sich mit NH_3 zu Murexid um. — Da sich Harnsäure leicht oxydirt, so hat sie reducirende Wirkung auf manche Metallverbindungen z. B. Silber-, Kupfersalze (nicht auf Wismutoxyd). Versetzt man Harnsäure-hältige Flüssigkeit mit etwas Fehling'scher Lösung (Kupfersulfat, Seignettsalzlösung und Natronlauge), so entsteht ein weisser Niederschlag von harnsaurem Kupferoxydul; setzt man einen Ueberschuss der Fehling'schen Lösung zu und kocht, so scheidet sich Kupferoxydul ab. (Die Reaction kann bei harnsäurereichen Harnen die Zuckerprobe vortäuschen.)

Quantitative Bestimmung. *a*) Nach der Heintz'schen Methode werden 200 *ccm* Harn (der von etwa vorhandenem Eiweiss befreit werden muss) mit 10 *ccm* Salzsäure versetzt und gut umgerührt, durch 48 Stunden an einem kühlen Ort stehen gelassen. Ist der Harn sehr verdünnt, so concentrirt man ihn auf dem Wasserbade bis ungefähr auf das specifische Gewicht 1020, und misst nach dem Erkalten 200 *ccm* ab. — Die auskrystallisirte Harnsäure sammelt man auf einem kleinen bei 100° getrockneten und gewogenen Filterchen und wäscht mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction (Ausbleiben einer Trübung bei Zusatz von $AgNO_3$ zum ablaufenden Waschwasser), trocknet und wägt. — Filtrat und Waschwasser vereint werden gemessen. Da darin Harnsäure gelöst enthalten ist, so wird nach Schwanert's Vorschrift auf je 100 *ccm* der vereinigten Flüssigkeit 0·0048 *g* zu dem durch Wägung bestimmten Werthe addirt.

Obgleich dieses Verfahren nicht so genaue Resultate gibt, wie die im folgenden beschriebenen, so ist es doch für klinische Zwecke das einzig brauchbare, da die andern Methoden viel zu zeitraubend sind und nur in der Ausführung von Fachchemikern befriedigende Resultate geben.

b) Methode von Salkowski. Zu 250 *ccm* eiweissfreien oder enteiweissten Harns, setzt man 50 *ccm* ammoniakalische Magnesiamixtur (die 1 Theil Magnesiumsulfat, 2 Theile Salmiak in 4 Theilen Ammoniak von 0·924 specifischem Gewicht und 8 Theile Wasser gelöst enthält), filtrirt sofort durch ein Falten- oder Saugfilter, misst 240 *ccm* (entsprechend 200 *ccm* Harn) ab, und versetzt unter Umrühren mit 3%iger Silbernitratlösung so lang, bis eine der überstehenden Flüssigkeit entnommene Probe beim Ansäuern mit Salpetersäure sich trübt (Chlorsilber in Folge des Ueberschusses von Silbernitrat); so lang

dies nicht geschieht, giesst man die wieder ammoniakalisch gemachte Probe zurück und fügt Silbernitrat zu. Den Niederschlag sammelt man auf einem mittelgrossen Faltenfilter, wäscht, solange das Waschwasser beim Ansäuern mit Salpetersäure sich noch trübt, aus, bringt den Niederschlag sammt Filter in einen weithalsigen Halbliterkolben, fügt 250 *ccm* warmes Wasser zu und leitet unter öfterem Umschwenken Schwefelwasserstoff ein; erhitzt dann zum Aufkochen, säuert mit Salzsäure schwach an und filtrirt durch ein Faltenfilter vom Schwefelsilber ab, das man einigemal mit heissem Wasser auswäscht. Filtrat und Waschwasser dampft man in einer Schale auf etwa 20 *ccm* ein, setzt einige Tropfen Salzsäure zu und lässt 24 Stunden an einem kühlen Ort krystallisiren. Die ausgeschiedene Harnsäure sammelt man und wägt, wie bei der Heintz'schen Methode, nachdem man vorher mit Wasser, Alkohol und zuletzt mit Aether und Schwefelkohlenstoff ausgewaschen hat. Das verbrauchte Waschwasser wird gemessen. Auf je 10 *ccm* desselben rechnet man 0·00048 *g* zu der gefundenen Harnsäuremenge zu.

c) Ludwig'sche Methode. Man misst 100 (bei diluirtem Harn 200) *ccm* eiweissfreien Harns ab; in einem zweiten Becherglas mischt man 10 bezw. 20 *ccm* Silberlösung (welche 26 *g* Silbernitrat und soviel Ammoniak im Liter enthält, als zur Wiederauflösung des bei Ammoniakzusatz zuerst entstandenen Niederschlages nöthig ist) mit 10 beziehungsweise 20 *ccm* Magnesiamixtur, die im Liter 100 *g* krystallisirtes Chlormagnesium, ferner soviel Ammoniak, dass die Lösung darnach stark riecht, und die zum Auflösen des entstandenen Niederschlages nöthige Menge Chlorammonium enthält. — Das Gemisch beider Flüssigkeiten wird mit Ammoniak versetzt, bis das ausgeschiedene Chlorsilber gelöst ist; diese klare Lösung giesst man unter Umrühren zu dem abgemessenen Harne und lässt eine Stunde ruhig stehen. Den Niederschlag sammelt man dann auf einem Saugfilter, wäscht 2—3 mal mit ammoniakhaltigem Wasser nach, und bringt ihn mittels Glasstab und Spritzflasche, ohne das Filter zu beschädigen, in dasselbe Becherglas zurück. Der Niederschlag ist sodann mit einer Schwefelalkalilösung zu behandeln, die man erhält, indem man 10 *g* Aetznatron (oder 15 Aetzkali), das frei von Oxyden des Stickstoffs ist, im Liter Wasser löst, die eine Hälfte davon mit Schwefelwasserstoff vollständig sättigt und mit der andern wieder vermischt. Von dieser Lösung werden 10 (bezw. 20) *ccm* mit der gleichen Menge Wasser verdünnt, erhitzt und durch das oben erwähnte Filter in das Becherglas zum Niederschlag zufliessen gelassen. Man wäscht mit heissem Wasser das Filter nach, stellt das Becherglas für einige Zeit aufs Wasserbad und rührt um. Nach dem Erkalten filtrirt man in eine Porzellanschale, wäscht mit heissem Wasser nach, säuert mit Salzsäure schwach an, dampft auf etwa 15 *ccm* ein, und lässt nach neuerlichem Zusatze von einigen Tropfen Salzsäure durch 24 Stunden stehen. Die ausgeschiedene Harnsäure wird, wie bei der früheren Methode, ausgewaschen und gewogen. — Statt des Papierfilterchens empfiehlt Ludwig ein kurzes trichterartig sich verjüngendes, mit einem Glaspfropfe verschliessbares Rohr, das an der Verjüngungsstelle mit Glaswolle beschickt ist, und vor und nach dem Ansammeln der Harnsäure gewogen wird.

d) Ein zwar einfacheres, aber, wie es scheint, keine so verlässlichen Resultate lieferndes Verfahren hat Haycraft angegeben. Im Wesentlichen besteht es darin, dass man 25 *ccm* Harn mit 1 *g* Natriumcarbonat versetzt, mit Ammoniak stark alkalisch macht, und ammoniakalische Silberlösung bis zur vollständigen Fällung zufügt, den Niederschlag sorgfältig auswäscht, in 25%iger Salpetersäure auflöst und das in der Lösung enthaltene Silber (nach Volhard) mit Hundertel-Normallösung von Rhodanalkali titrirt. Jeder *ccm* verbrauchten Titers entspricht 0·00168 Harnsäure. — Ein schwerwiegender Einwand gegen diese Methode ist, dass das Silberurat keine constante Zusammensetzung hat, und daher aus der Silbermenge ein Schluss auf die Menge der Harnsäure unstatthaft ist.

e) Minder zeitraubend und befriedigende Resultate liefernd ist die von Fokker angegebene, von Salkowski modificirte Methode: 200 *ccm* Harn macht man mit Natriumcarbonat stark alkalisch, setzt nach 1 Stunde 20 *ccm*

kaltgesättigte Chlorammoniumlösung zu, und lässt die Mischung 48 Stunden an einem kühlen Orte stehen; dann sammelt man den Niederschlag von Ammoniumcarbonat auf einem gewogenen kleinen Filter, wäscht 2—3 mal nach, und füllt das Filter bis an den Rand mit verdünnter Salzsäure (1:10) so oft, bis das Urat in Harnsäure übergeführt ist. Das gesammelte Filtrat lässt man 6 Stunden stehen, sammelt die Harnsäure, die sich noch ausgeschieden hat, auf demselben Filter, wäscht zweimal mit Wasser, dann mit Alkohol bis zum Verschwinden der sauren Reaction, trocknet und wägt das Filter, wie bei den andern Methoden; zum gefundenen Gewichte addirt man 0·03 *g*.

Camerer unterwirft den Harn einer ähnlichen Vorbehandlung wie Salkowski, fällt mit ammoniakalischer Silberlösung, gibt aber vor deren Zusatz feinpulveriges Calciumcarbonat zu, damit nachher der zu filtrirende Silberniederschlag nicht durchs Filter geht. Er zersetzt den Silberniederschlag nicht, wie Salkowski, mit Schwefelwasserstoff, sondern trocknet ihn im Exsiccator und bestimmt dann den Stickstoffgehalt nach Kjeldahl. 1 Theil Stickstoff entspricht 3 Theilen Harnsäure. Camerer begegnet dem Haupteinwande gegen seine Methode, dass durch sie die Xanthinkörper des Harnes als Harnsäure mitbestimmt werden, damit, dass er von dem gefundenen Werthe 11% in Abzug bringt.

Bei allen diesen Methoden ist darauf zu sehen, dass sich nicht ein Theil der Harnsäure schon vorher darf abgesetzt haben. In diesem Falle müsste man durch Anwärmen, eventuell durch Zusatz von etwas Natronlauge den ausgeschiedenen Antheil wieder in Lösung bringen.

Harnsäurebildung. Ueber das Materiale, aus dem die Harnsäure sich bildet, herrscht noch Unsicherheit. Minkowski fand, dass bei entleberten Gänsen die Menge des als Harnsäure entleerten Stickstoffs, der in der Norm 60—70% des Gesammtstickstoffs beträgt, auf 3—6% herabsinkt; dagegen die Menge des im Harn entleerten Ammoniaks, die bei gesunden Gänsen 9—18% des Gesammtstickstoffs ausmacht, bei entleberten auf 50—60% steigt. Da sich im letzteren Falle im Harn viel Milchsäure fand, während sie normaler Weise darin fehlt, so schliesst er, dass bei Vögeln die Harnsäure aus Ammoniak und Milchsäure in der Leber gebildet wird. — Für den Menschen gilt dies nicht; wie denn bei Lebercirrhose keine Harnsäureverminderung beobachtet wird. Es scheint, dass bei den Säugethieren diese Säure das Stoffwechselproduct der Leukocyten ist, und aus einer Nucleïnverbindung ihrer Kerne entsteht. Dafür spricht die nahe chemische Beziehung der Harnsäure zu den aus den Kernen darstellbaren Xanthinbasen; dafür die Erfahrung Horbaczewsky's, dass sich in der frischen Milzpulpe, die kaum Spuren der Säure enthält, wenn man sie mit Blut bei Körpertemperatur stehen lässt, reichliche Mengen bilden. Nach Genuss der Thymusdrüse — einer nucleïnreichen Nahrung — soll starke Vermehrung der Harnsäure folgen (Weintraud). Ferner steht damit im Einklage die Vermehrung der Harnsäure bei Leukaemie und die Verminderung bei Einnahme von Chinin, das ja die Lebensthätigkeit der Leukocyten beeinträchtigt. — Die Nieren sind, wie es aus Versuchen unzweifelhaft hervorgeht, nicht als Bildungsstätte der Harnsäure anzusehen (Anhäufungen von Harnsäure im Blut bei ihrer Exstirpation).

Menge. Die 24stündige Menge schwankt zwischen 0·5 und 1·0 *g*; bei ausschliesslich vegetabilischer Kost kann sie unter 0·5 sinken, bei reichlicher Fleischnahrung steigt sie auf 2 *g*, bei kräftigen Männern sogar etwas darüber. Wichtiger noch ist das Verhältniss zwischen der Menge des Harnstoffs und der Harnsäure. Normalerweise ist es im Mittel wie 50:1 (bei Kindern im ersten Lebensjahr wie 13:1). Vermehrung soll nach Glycerineinnahme folgen. Krankhaft vermehrt (oft absolut, immer relativ zum Harnstoff) ist die Harnsäure bei Fiebern, noch auffälliger bei Leukaemie (absol. 1·3 *g*) wie 1:16, ja sogar 1:12. Die früher angenommene Vermehrung in Folge unzureichender Oxydation hat sich nicht bestätigt; und wenn auch durch Zufuhr von Harnsäure die Menge des Harnstoffs und nicht die der ausgeschiedenen Harnsäure zunimmt, so darf daraus nicht geschlossen werden, dass auch im Organismus

die letztere die Vorstufe des Harnstoffs ist und durch Oxydation in ihn übergeht.

Eine absolute Verminderung der Harnsäure (nicht eine relative) findet bei Inanition, anämischen Zuständen, bei chronischen Nierenleiden, bei nervösen Zuständen (urina spastica), endlich nach Einnahme von Chinin und Coffeïn statt. Absolut und relativ bedeutend vermindert ist sie vor und während eines schweren Gichtanfalles, wahrscheinlich, weil sie im Blut zurückgehalten und in den Gichtconcrementen abgelagert wird.

IV. Oxalursäure und Oxalsäure. Alloxan, wie oben gezeigt, zerfällt durch Oxydation in CO_2 und Parabansäure; diese geht unter Wasseraufnahme in Oxalursäure über, die durch Aufnahme eines zweiten Moleküls Wasser in Oxalsäure und Harnstoff zerfällt:

$$CO\begin{cases} NH-CO \\ \quad\;\; | \\ NH-CO \end{cases} + H_2O = CO\begin{cases} NH_2 \\ NH.CO-COOH \end{cases}; \quad CO\begin{cases} NH_2 \\ NH.CO-COOH \end{cases} + H_2O = \begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + CO\begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \end{cases}$$

Die Oxalursäure findet sich als Ammoniumsalz im Harn in minimalen Mengen vor; um sie nachzuweisen, muss man 50—100 Liter Harn tropfenweise durch Thierkohle filtriren, die das Salz zurückhält und aus der man es dann mit kochenden Alkohol auszieht.

Oxalsäure kommt im Harn normalerweise bis zu 20 Milligramm in 24 Stunden vor. Sie ist als Calciumsalz der vorherrschende Bestandtheil der bösartigsten Blasensteine („Maulbeersteine" S. Concremente). — Sie krystallisirt in farblosen monoklinischen Säuren mit 2 Mol. H_2O, die sie, über Schwefelsäure getrocknet oder auf 100° erwärmt, verliert. Sie ist in 10·5 Theilen Wasser bei 15°, in 2·5° Theilen Alkohol und 80 Theilen Aether löslich. Langsam erhitzt sublimirt sie zwischen 150 und 160° unzersetzt, rasch und stärker erhitzt zerfällt sie in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser — eine gleiche Zersetzung erfährt sie durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure. Als zweibasische Säure bildet sie saure und neutrale Salze. — Das neutrale Calciumoxalat $C_2O_4Ca + H_2O$ bildet einen Bestandtheil der Harnsedimente (s. diese). Es ist unlöslich in Wasser, Essigsäure und Ammoniak; löslich in Mineralsäuren. Durch mässiges Erhitzen geht es zuerst in kohlensauren Kalk, stärker erhitzt in Aetzkalk über.

Um die Menge der Oxalsäure zu bestimmen, werden 500—600 *ccm* Harn mit Chlorcalciumlösung versetzt, mit Ammoniak alkalisch und darauf mit Essigsäure schwach sauer gemacht. Nach 24 Stunden sammelt man den Niederschlag auf einem kleinen Filter, wäscht mit Wasser aus, unterstellt dann ein kleines Becherglas, und giesst verdünnte Salzsäure (etwa 15 *ccm*) zum Auslaugen des Niederschlags auf. Die Harnsäure bleibt auf dem Filter; man wäscht nochmals mit Wasser nach. Filtrat und Waschwässer vereint werden mit etwas mehr Ammoniak, als zur Neutralisation der Salzsäure nöthig, vorsichtig überschichtet. Nach 24 Stunden ruhigen Stehens sammelt man das in Quadratoctaëdern ausgeschiedene Calciumoxalat auf einem aschefreien Filterchen, das man nach dem Trocknen im gewogenen Tiegel verascht; dann setzt man etwas Ammoniumcarbonat zu und erhitzt nochmals zu schwacher Rothglut (um das Oxalat nur in Carbonat und nicht in Aetzkalk umzusetzen). lässt im Exsiccator erkalten, und wägt; 100 Theile Calciumcarbonat entsprechen 126 Theilen krystallisirter oder 90 Theilen entwässerter Oxalsäure.

In den Harn gelangt Oxalsäure aus manchen Pflanzenspeisen, die saure Oxalate enthalten z. B. Sauerampfer, Rhabarbersprossen, Spargel, verschiedene Kohlarten, Aepfel, Trauben u. s. w. Sie entsteht aber zum Theil auch aus Eiweiss oder Fett (denn sie fehlt beim Hungern nicht), zum Theil durch unvollständige Oxydation von Kohlehydraten. Obgleich sie ein Spaltungsproduct der Harnsäure ist, so ist ihre Entstehung aus dieser im Organismus nicht erwiesen. — S. „Oxalurie" Int. Med. I. S. 805.

V. Xanthinkörper oder **Alloxurbasen.** Unter diesem Sammelnamen werden eine Anzahl farbloser, krystallinischer Stoffe zusammengefasst, die in

naher Beziehung zur Harnsäure und zum Harnstoff stehen (s. Art. „Harnstoffverbindungen“). Die bisher im Harn nachgewiesenen sind: Hypoxanthin = Sarkin $C_5H_4N_4O$, Xanthin $C_5H_4N_4O_2$, Heteroxanthin = Methylxanthin $C_5H_3(CH_3)N_4O_2$ (besonders nach Einnahme von Coffeïn und Theobromin), Paraxanthin (zweifach methylirtes Xanthin) $C_5H_2(CH_3)_2N_4O_2$, Carnin (vielleicht zweifach methylirte Harnsäure) $C_7H_2(CH_3)_2N_4O_3$, Episarkin $C_4H_6N_3O$ (?). Die Menge dieser Stoffe ist so gering, dass 1000—1600 Liter Harn in Arbeit genommen werden müssen, um von jedem etwa je 1 *g* zu erhalten. Auf etwa das zehnfache vermehrt sind sie bei Leukaemie, wo auch Adenin (Imidohypoxanthin) $C_5H_4(NH)N_4 + 3H_2O$ auftritt. Alle diese Stoffe stammen aus den Zellkernen, wo sie mit Nucleïnen in Verbindung stehen. Während normales Blut nur Spuren von ihnen liefert, erhielt KOSSEL aus leukaemischem Blut 1·04 ‰.

Wenn man Xanthin mit Salpetersäure auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft, so bleibt ein gelber Fleck; setzt man Natron- oder Kalilauge zu, so tritt intensiv rothe Färbung ein („Xanthinreaction“). Die anderen hier aufgeführten Xanthinkörper geben diese Reaction nicht.

Wird Xanthin mit etwas Chlorwasser und einer Spur Salpetersäure erwärmt, bis die Gasentwickelung aufhört, dann auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft und unter einer Glasglocke Ammoniakdämpfen ausgesetzt, so färbt sich der Rückstand schön rosenroth (WEIDEL'sche Probe). Hetero- und Paraxanthin geben die Reaction auch; die anderen oben aufgezählten Xanthinkörper aber nicht.

Die Xanthinkörper geben mit salzsaurem Hydroxylamin und FEHLING'scher Lösung (nicht im Ueberschuss) weisse Niederschläge von Kupferoxydulverbindungen.

Man gewinnt die Xanthinkörper aus Harn, indem man ihn mit Ammoniak alkalisch macht, nach einiger Zeit filtrirt und das Filtrat mit Silbernitrat ausfällt. Der gewaschene Niederschlag wird suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt; man filtrirt heiss vom Schwefelsilber ab. Dieses Filtrat wird wiederholt eingeengt damit alles harnsaure Ammonium auskrystallisire; aus dem nun bleibenden Filtrate fällt man mit ammoniakalischer Silberlösung die Xanthinkörper (über die Eigenschaften der einzelnen s. „Harnstoffverbindungen.“)

Zur Gewichtsbestimmung der vereinigten Xanthinkörper sind mehrere Methoden vorgeschlagen. Hier seien nur zwei neuere kurz angegeben.

1. Der nach SALKOWSKI-LUDWIG aus 500—1000 *ccm* Harn erhaltene Silberniederschlag (s. Harnsäurebestimmung) wird nach sorgfältigem Auswaschen in Wasser aufgeschwemmt und mit SH_2 zerlegt; das vom Silbersulfid getrennte Filtrat wird zur Trockene eingedampft und mit 3%-iger Schwefelsäure ausgezogen. Die Harnsäure bleibt ungelöst. Das Filtrat wird neuerdings mit Ammoniak und Silbernitrat versetzt. Der Niederschlag wird nun getrocknet und geglüht. Aus dem Silbergewicht berechnet man das Gemenge der Xanthinkörper auf Xanthin. 27 Theile Silber entsprechen 19 Theilen Xanthin.

2. Man fällt 100 *ccm* siedend gemachten Harn mit 10 *ccm* 50%-igem Natriumbisulfit, und darauf mit 10 *ccm* 13%-iger Kupfersulfatlösung und lässt aufkochen. Damit der Niederschlag sich leichter absetze, gibt man 5 *ccm* 10%-iger Chlorbaryumlösung zu. Der Niederschlag wird nach 2 Stunden auf einem Filter von schwedischem Papier mit ausgekochtem, auf 50° erkaltetem Wasser ausgewaschen, sammt dem Filter in den Zersetzungskolben gebracht und der Stickstoff nach KJELDAHL bestimmt (KRÜGER und WULFF).

Man bestimmt nun in einer besonderen Portion die Harnsäure und zieht ihren Stickstoffgehalt von dem obigen ab, wo dann die Differenz den Stickstoff der Xanthinkörper anzeigt.

Die Stickstoffmenge der Harnsäure zu der der Xanthinkörper verhält sich wie 2·1—7·6 zu 1 (Mittel 3·8 : 1).

Nach SALKOWSKI beträgt das Gewicht der Xanthinkörper 8—10% von dem der Harnsäure; nach KRÜGER und WULFF aber 26%.

VI. **Flüchtige Fettsäuren.** Normaler Weise kommen im Harne Ameisen-, Essig- und vielleicht Buttersäure vor. Materiale für sie scheint vor

Allem das Eiweiss zu sein; ausserhalb des Organismus entstehen sie aus ihm sowohl durch Oxydation, wie durch Fäulnis. Welche von beiden Entstehungsarten oder ob beide dem Organismus zukommen ist nicht bekannt. In 24 Stunden werden 0·008—0·054 *g* ausgeschieden. Ausserdem enthält der normale Harn noch Stoffe, die durch Oxydation mit Kalichromat und Schwefelsäure Essigsäure liefern. Auch bei der alkalischen Gährung desselben entstehen Fettsäuren, deren Menge selbst auf das 15fache der normalen steigen kann. Krankhafte Vermehrung ist bei Leukämie und manchem Diabetes beobachtet worden; im ganzen sind die klinischen Beobachtungen noch wenig zahlreich und bedürfen der Bestätigung.

Um die Menge der Fettsäuren zu bestimmen (die man auf Essigsäure berechnet) wird frischer Harn (500 *ccm*) mit 5 *g* glasiger Phosphorsäure in einem geräumigen Kolben, den er kaum zur Hälfte füllen darf, so lange destillirt, als noch die übergehende Flüssigkeit violettes Lakmuspapier blassroth färbt. Hat man sich durch die bekannten Reactionen von der Abwesenheit etwa hinüber gerissener Schwefel-, Phosphor- und Salzsäure (ihrer Salze) überzeugt, so titrirt man das gemessene Destillat mit Zehntelnormalnatronlauge, von der jeder *ccm* 6 Milligramm Essigsäure anzeigt. Ist etwas in die Vorlage hinübergespritzt, so muss man, nach beendeter Destillation, das Destillat nochmals vorsichtig umdestilliren.

VII. Milchsäure, Fleischsäure, Glycerinphosphorsäure, Rhodanwasserstoff. Fleischmilch- oder Paramilchsäure ist wohl kein normaler Bestandtheil des Harnes, und ihr Auftreten nach angestrengter Muskelthätigkeit bedarf wohl noch der Bestätigung. Nachgewiesen ist sie bei acuter Phosphorvergiftung und gelber Leberatrophie, vielleicht bei Osteomalacie. Zum Nachweis (und quantitativer Bestimmung) muss eine grössere Menge (etwa 1 Liter) eingedampft, dann mit Alkohol ausgezogen und dieser Auszug neuerdings zur Verjagung des Alkohols abgedampft werden. Den zurückbleibenden Sirup zieht man, nachdem man mit etwas Schwefelsäure angesäuert, am besten in einem SCHWARZ'schen Extractionsapparat, mit Aether aus. Dieser Auszug wird abgedunstet zur Entfernung des Aethers, der Rückstand in etwas Wasser gelöst und daraus zuerst das Bleisalz, und aus diesem zur weiteren Reinigung das Zinksalz der Paramilchsäure hergestellt. Zur Identification und Unterscheidung von ähnlich krystallisirten Körpern dient die Bestimmung des Krystallwassergehaltes.

Im Harne ist auch die von M. SIEGFRIED im Muskelsafte entdeckte Phosphorfleischsäure durch ROCKWOOD nachgewiesen worden. Diese bildet lösliche Salze des Calciums und Baryums; letzteres erhält man durch Fällung aufgelösten englischen Fleischextracts mit Barytwasser, in dem Filtrat gelöst. Durch Kochen des letztern mit Eisenchlorid entsteht Carniferrin — eine das Eisen (30%) in halbfester Form gebunden haltende Verbindung der Phosphorfleischsäure, die in Alkalien und Alkalicarbonaten leicht löslich ist, und in der weder mit Schwefelammonium, noch nach dem Ansäuern mit Essigsäure auf Zusatz von Blutlaugensalzlösung das Eisen sogleich nachweisbar ist. Erst nach längerem Stehen scheidet sich Eisensulfid, beziehungsweise Berlinerblau ab. Sie reiht sich damit an die von BUNGE im Dotter entdeckten Haematogene und SCHMIEDEBERGS Ferratin (Eisenalbuminat) an. — Aus der Lösung des Baryumsalzes kann durch genaues Ausfällen mit Schwefelsäure die Phosphorfleischsäure dargestellt werden, indem man das Filtrat auf dem Wasserbade zu dünnem Sirup einengt und sie mit Alkohol daraus fällt.

Setzt man zu dem oben erwähnten, phosphorfleischsaures Baryum haltenden Filtrat Barytwasser im Ueberschuss und kocht, so spaltet sich die gepaarte Säure in Phosphorsäure und Fleischsäure, $C_{10}H_{15}N_3O_5$. Man stellt letztere am besten dar, indem man Carniferrin mit Barythydrat und das dadurch entstehende fleischsaure Baryum mit Schwefelsäure zersetzt; das Filtrat dampft man zu Sirup ein und tropft diesen unter kräftigem Umrühren in Alkohol. Man saugt ab, wäscht den Niederschlag mit Alkohol und Aether, trocknet im Vacuum, und erhält durch Umkrystallisation aus heissgesättigter Lösung ein kryptokrystallinisches grauweisses Pulver. Die Säure schmeckt wie Fleischextract, ist einbasisch, zerfliesslich, in kaltem Alkohol sehr schwer löslich, in Essigsäure leicht löslich, in Chloroform und Aether unlöslich. Sie zersetzt Carbonate. Charakteristisch ist das schwer lösliche Silbersalz $C_{10}O_5N_3H_{13}Ag_2 + 2H_2O$, in dem das eine Atom Silber wohl die Stelle eines Imidwasserstoffes vertritt. — Die Fleischsäure addirt ein Molekül Salzsäure, so dass

das Chlor durch Silber nicht fällbar ist; sie muss 2 Kohlenstoffatome in doppelter Bindung enthalten. Mit Salzsäure auf 130° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, liefert sie DRECHSELS Lysin und Lysatinin. Die Fleischsäure ist identisch mit KÜHNE-CHITTENDENS Antipepton, das durch tryptische Verdauung aus Eiweiss entsteht.

Um die Fleischsäure (beziehungsweise Phosphorfleischsäure) im eiweissfreien Harn aufzufinden, werden mehrere Liter mit Barythydrat im Ueberschuss versetzt, abfiltrirt, der überschüssige Baryt durch Einleiten von Kohlensäure aus dem Filtrat entfernt, neuerdings filtrirt und dieses Filtrat mit Kochsalz gesättigt, und unter allmäligem Zusatz von Eisenchlorid gekocht. Der entstandene Niederschlag wird durch Centrifugiren getrennt, mit Wasser chlorfrei gewaschen, und bei 50° mit Barytwasser zerlegt. Das Filtrat wird mit kohlensaurem Ammon vom Baryum befreit, und auf dem Wasserbade eingeengt. Zu einer kleinen Probe gibt man MILLON'sches Reagens — es entsteht keine Reaction; eine zweite Probe gibt starke Biuretreaction; eine dritte wird durch Tannin gefällt. Die Hauptmenge neutralisirt man mit Ammoniak, gibt verdünnten Alkohol zu, und fällt mit Silbernitrat. Man erschöpft den Niederschlag durch wiederholtes Auskochen mit Wasser und fällt die wässrige Lösung mit Alkohol. Das gesammelte, mit Alkohol und Aether gewaschene Salz gibt 42·6% Silber bei der Analyse.

Glycerinphosphorsäure, eine sirupdicke Flüssigkeit, ist das Spaltungsproduct von Lecithin (s. dieses). Um sie im Harn nachzuweisen, muss man mindestens 10 Liter davon mit Barytwasser versetzen; aus dem warmgehaltenen Filtrat entfernt man durch Einleiten von Kohlensäure den Ueberschuss von Baryt, filtrirt neuerdings und dampft dieses Filtrat zuerst auf dem Wasserbade, dann im Vacuum über Schwefelsäure zur Trockne. Den Rückstand erschöpft man mit Alkohol; das darin nicht gelöste kocht man mit verdünnter Schwefelsäure (wobei sich Glycerinphosphorsäure in Phosphorsäure und Glycerin zerlegt) und prüft mit ammoniakalischer Magnesialösung auf etwa abgespaltene Phosphorsäure.

Der Harn enthält Schwefel in zweifacher Form: als Schwefelsäure und ihre Ester („saurer" Schwefel) und an Kohlenstoff gebunden („neutraler" Schwefel). Die Anwesenheit des letzteren erkennt man daran, dass beim Kochen des Harns mit Zink und Salzsäure der aufsteigende Dampf Schwefelwasserstoff enthält (Bleipapier schwärzt), der durch den nascirenden Wasserstoff wohl aus organischen Schwefelverbindungen, nicht aber aus Schwefelsäure und ihren Estern entwickelt wird. Die Menge des „sauren" Schwefels ist ungefähr fünfmal so gross, als die des „neutralen." Die Hauptmenge der organischen Schwefelverbindungen ist ihrer chemischen Zusammensetzung nach unbekannt (es scheinen darunter nicht selten dem Cystin nahestehende Körper zu sein). Nachgewiesen ist Rhodankalium, dessen Schwefel im besten Falle nur $^1/_3$ des „neutralen" Schwefels ausmacht (im Liter etwa 0·1 *g*; meist viel weniger). Man fällt den Harn mit Barytwasser, dampft das Filtrat ein, versetzt mit Phosphorsäure und destillirt; im Destillate ist neben Schwefelwasserstoff Sulfocyanwasserstoff nachweisbar. Oder man fällt etwa 200 *ccm* Harn, nachdem man mit Salpetersäure angesäuert hat, mit Silbernitrat; den abfiltrirten Niederschlag zerlegt man unter Wasser mit Schwefelwasserstoff, trennt die Flüssigkeit vom Schwefelsilber durch Filtriren und unterwirft sie der Destillation. Im Filtrate erhält man nach der gewöhnlichen Methode (Zusatz von braungewordenem Eisenvitriol, Natronlauge und Salzsäure) Berlinerblau.

Um die Menge des im Harn enthaltenen Schwefels festzustellen, bestimmt man (s. S. 465) die Menge der Schwefelsäure und ihrer esterartigen Verbindungen. Eine andere Portion des Harnes dampft man nach Zusatz von Natriumcarbonat und Kalisalpeter (auf 100 Harn 4 *g* CO_3Na_2 und 8 *g* KNO_3) in einer Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockene und schmilzt, nachdem man sie bedeckt, einige Zeit. Nach dem Erkalten weicht und spült man den Inhalt mit Wasser in eine Porzellanschale und dunstet wiederholt vorsichtig mit Salzsäure ein. Zuletzt fällt man die Schwefelsäure mit Chlorbaryum und wägt. Die Differenz im Gewicht dieser und der aus dem Harn unmittelbar bestimmten Schwefelsäure gibt eben die Menge Schwefelsäure an, die aus dem „neutralen" Schwefel entstanden ist.

VIII. **Hippursäure** = Benzoyl-Glykokoll = Benzoylamidoessigsäure, $(C_6H_5CO . NH)CH_2 . COOH$, kommt normalerweise in kleinen Mengen im Menschenharne, reichlich im Harne der Pflanzenfresser vor.

Darstellung. Man stellt die Säure am besten aus frischem Pferdeharn dar, den man einige Minuten mit Kalkmilch aufkocht, und heiss filtrirt. Das eingedampfte und abgekühlte Filtrat zersetzt man mit überschüssiger Salzsäure; den ausgeschiedenen Krystallbrei von Hippursäure kocht man, nachdem man ihn vorher zwischen Filtrirpapier gut abgepresst hat, mit Kalkmilch, wiederholt die eben geschilderte Operation, fällt neuerdings mit überschüssiger Salzsäure und reinigt die Krystalle durch Entfärbung mit Thierkohle und Umkrystallisiren.

Eigenschaften. Milchweisse, vierseitige rhombische Prismen oder Nadeln; in 600 Theilen kaltem Wasser, viel leichter in kochendem löslich; leicht löslich in Alkohol, schwerer in Essigäther, sehr schwer in Aether, unlöslich in Petroläther (Unterschied von Benzoësäure). Einbasische Säure, deren Alkali- und Erdalkalisalze in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Sie schmilzt bei 186°; weiter erhitzt, zersetzt sie sich unter Bildung von Benzoësäure, Cyanwasserstoff und Benzonitril C_6H_5CN. Durch Einwirkung kochender starker Säuren und Alkalien, sowie der Fäulnissfermente zerfällt sie unter Wasseraufnahme in Glykokoll und Benzoësäure:

$$C_6H_5CO\,.\,NH\,.\,CH_2\,.\,COOH + H_2O = \underset{\text{(Benzoësäure)}}{C_6H_5\,.\,COOH} + \underset{\text{(Glykokoll)}}{NH_2\,.\,CH_2\,.\,COOH.}$$

wie sie auch umgekehrt durch Zusammenerhitzen der beiden Componenten in einem zugeschmolzenen Glasrohre unter Wasseraustritt sich bildet. Von den Synthesen ist die wichtigste die Bildung aus Benzamid und Monochloressigsäure:

$$\underset{\text{(Benzamid)}}{C_6H_5\,.\,CO\,.\,NH_2} + \underset{\text{(Chloressigsäure)}}{CH_2\,Cl\,.\,COOH} = \underset{\text{(Hippursäure)}}{C_6H_5\,.\,CO\,.\,NH\,.\,CH_2\,.\,COOH} + HCl.$$

Nachweis und quantitative Bestimmung. Man dampft mit starker Salpetersäure zur Trockene ein und erhitzt; es tritt der bittermandelartige Geruch von Nitrobenzol auf (Lücke). Diese Reaction theilt die Hippursäure mit der Benzoësäure, von der sie sich aber durch ihre Unlöslichkeit in Petroläther unterscheidet. Zur quantitativen Bestimmung nach Bunge und Schmiedeberg dampft man die Tagesmenge des Harnes, nachdem man ihn mit Soda alkalisch gemacht hat, zum dicksten Sirup ein; erschöpft diesen mit absolutem Alkohol, verdunstet letzteren, löst den Rückstand in etwas Wasser, säuert mit Schwefelsäure stark an und schüttelt mehrmal mit Essigäther (oder zieht besser mit diesem im Schwarz'schen Extractionsapparat aus). Den Essigäther wäscht man durch 2—3maliges Schütteln mit Wasser im Scheidetrichter, trennt ihn dann und dampft ihn bei mässiger Temperatur ab. Den trockenen Rückstand zieht man 2—3mal mit kaltem Petroläther (indem man ihn damit in der Porzellanschale mit einem Pistill verreibt) aus; ungelöst bleibt Hippursäure zurück. Diesen Rückstand krystallisirt man mit wenig Wasser um; die Mutterlauge schüttelt man wiederholt mit Essigäther aus und verdunstet. Die vereinigten Krystallisationen sammelt man auf einem gewogenen Filter, trocknet und wägt.

Entstehung. Die Hippursäure entsteht im Organismus durch „Paarung“ von Benzoësäure mit Glykokoll. Letzteres stammt aus den Proteïnsubstanzen; für die Benzoësäure gibt es zwei Quellen. Sie entsteht aus aromatischen Substanzen, die sich in den Pflanzen und Früchten vorfinden theils durch Oxydation (z. B. von Zimmtsäure, Cumarsäure), theils durch Reduction (z. B. aus Chinasäure). Anderseits erhält man sie aus Eiweisssubstanzen theils durch Oxydation, theils bei der Fäulniss derselben. Auf letztere Art scheint im Thierkörper die Benzoësäure zu entstehen; denn bei energischer Desinfection des Darmes eines Hundes mit Calomel vermisste Baumann die Hippursäure im Harn. Dass sich aber Benzoësäure im Organismus aus Eiweisstoffen bilden kann, beweist das Auftreten von Hippursäure auch im Harne von

Hungernden. Wahrscheinlich entsteht durch Darmfäulniss aus Eiweiss Phenylpropionsäure (unter den Fäulnissproducten ausserhalb des Körpers wies sie SALKOWSKI nach); diese wird im Körper zu Benzoësäure oxydirt und erscheint, mit Glykokoll gepaart, als Hippursäure im Harn. — Der Ort dieses letzteren Vorganges scheint nicht auf ein bestimmtes Organ (beim Hunde vorherrschend die Niere) beschränkt zu sein, sondern in den Geweben überhaupt sich abzuspielen.

Menge. Bei gemischter Kost enthält der Menschenharn in 24 Stunden im Mittel 0·7 *g*, bei Fleischkost kaum die Hälfte; bei reichlichem Genuss von Gemüse über 1 *g*, von Pflaumen, besonders Reine-Claudes, über 2 *g*. — Ueber die Ausscheidungsgrösse bei Krankheiten weiss man wenig. Der Organismus vermag 5 *g* und auch mehr eingenommene Benzoësäure vollständig in Hippursäure umzuwandeln.

Benzoësäure scheint nie als solche ausgeschieden zu werden, sondern, wo sie im Harn gefunden wurde, aus Hippursäure durch Fäulnis entstanden zu sein. — Phenacetursäure $(C_6H_5 . CH_2CO) NH . CH_2COOH$, die im Pferdeharn in wägbarer Menge vorkommt, scheint auch dem Menschharne eigen zu sein.

IX. Aromatische Oxysäuren. Bei der Fäulnis der Eiweisse im Darme entsteht Tyrosin, aus diesem Para-Oxyessigsäure $C_6H_4(OH) . CH_2COOH$ und Para-Oxyphenylpropionsäure (= Hydro-Para-Cumarsäure), $C_6H_4 (OH) . C_2H_4 . COOH$, die spurenweise in den Harn übergehen. Vermehrt sind sie unter jenen Bedingungen, wo Phenylschwefelsäure (s. S. 459) vermehrt ist. Bei acuter gelber Leberatrophie und acuter Phosphorvergiftung fand man einmal Paraoxyphenylglykolsäure (= Oxymandelsäure) $C_6H_4(OH) . CHOH . COOH$. Alle drei Säuren bilden farblose Nadeln.

Um die beiden erstgenannten im Harn nachzuweisen, erhitzt man eine Probe mit etwas Salzsäure im Wasserbade; nach dem Erkalten schüttelt man 3mal mit Aether aus; diesen Aetherauszug schüttelt man mit schwacher Sodalösung, die dem Aether die Oxysäuren entzieht, trennt mit dem Scheidetrichter, säuert vorsichtig die Sodalösung mit Schwefelsäure an, schüttelt nochmals mit etwas Aether aus, und lässt den Aetherauszug abdunsten. Den Rückstand löst man mit etwas Wasser und erwärmt mit einigen Tropfen Millon'schem Reagens. Es tritt Rothfärbung ein. Wenn die Oxysäuren vermehrt sind, so reicht es aus, 10 *ccm* Harn mit Salzsäure angesäuert, zweimal mit je 3 *ccm* Aether auszuschütteln, den Aether abzuheben, zu verdunsten und den Rückstand mit dem Millonschen Reagens zu prüfen. Deutliche Rothfärbung beweist die Vermehrung der Säuren.

Manche Harne bei sonst anscheinend gesunden Individuen, vor allem Kindern (nicht selten Geschwistern) färben sich, wenn sie alkalisch geworden sind, schnell von der Oberfläche nach der Tiefe absteigend braun (Alkaptonharn). Dies rührt von Anwesenheit von Homogentisinsäure=Dioxyphenylessigsäure $C_6H_3(OH)_2 . CH_2 . COOH$ (Synon. KIRK's „Uroleucinsäure," GEYGER's „Glykosurinsäure") her. Diese stammt aus dem Tyrosin des Darmes; ihre Menge kann 5 *g* in 24 Stunden übersteigen, und bei Einfuhr von Tyrosin über 10 *g* betragen; oft sind die Aetherschwefelsäuren stark vermehrt, dagegen die Harnsäure bis auf wenige Decigramme vermindert; sie lässt sich nicht ausfällen. Solche Harne reduciren die FEHLING'sche Lösung, nicht aber alkalische Wismut- und Pikrinsäurelösung; sie gähren nicht, und sind optisch inactiv. (S. Interne Medicin I. S. 799 „Alkaptonuria".) Eisenchlorid färbt den Harn blau. MILLON's Reagens gibt erst Gelbfärbung, dann einen gelben Niederschlag, der beim Erhitzen ziegelroth wird (Hydrochinonreaction). Quantitativ kann man die Homogentisinsäure durch Darstellung des Bleisalzes auswerthen. — Merkwürdigerweise erscheint bei gesunden Menschen erst nach Einfuhr von etwa 8 *g* Homogentisinsäure diese im Harn.

X. Aetherschwefelsäuren. Bei der Eiweissfäulnis im Darme entstehen Phenole (aus Tyrosin als Zwischenproduct), ferner Indol und Skatol; jene, so wie die beiden letzteren (nach vorgehender Oxydation zu Indoxyl und Skatoxyl) gehen „gepaart" mit Schwefelsäure in den Harn über. Die in 24 Stunden entleerte Menge der gepaarten Schwefelsäure schwankt zwischen 0·094 und 0·620 *g* (Mittel 0·25); das Verhältnis der als Sulfate gebundenen zu der

gepaarten Schwefelsäure wie 6 : 1 und 15 : 1 (Mittel 10 : 1); bei Einverleibung von Phenol, sowie bei gesteigerter Fäulnis ändert sich das Verhältnis wesentlich (Pferdeharn enthält wesentlich mehr Aetherschwefelsäuren).

1. Phenyl- und Para-Kresyl-Schwefelsäure $C_6H_5.O.SO_2.OH$, und $C_7H_7.O.SO_2.OH$. Die Isolirung aus dem Harne ist (selbst bei Verarbeitung sehr grosser Mengen) sehr umständlich. BAUMANN, der diese ganze Gruppe von Körpern entdeckt hat, stellte sie aus Kaliumpyrosulfat und den Kaliumverbindungen der betreffenden Phenole synthetisch dar. Sie sind im Harne als Alkalisalze enthalten. Diese krystallisiren in weissen, perlmutterglänzenden, wasserlöslichen Blättchen und werden durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren in Schwefelsäure und die entsprechenden Phenole zersetzt. Die freien Säuren sind nicht darstellbar.

Die Menge der Phenole wird bestimmt, indem man 400—500 *ccm* des Harns, mit (5% seines Volums) conc. Salzsäure versetzt, so lange destillirt, bis eine Probe des Uebergehenden weder von MILLON'schem Reagens rosa gefärbt, noch von Bromwasser getrübt wird. Das Destillat wird, mit Sodalösung neutralisirt, neuerdings bis zum Ausbleiben der Phenolreactionen destillirt. In diesem zweiten (nicht viel über 200 *ccm* betragenden) Destillate können die Phenole auf zweifache Weise bestimmt werden: *a*) Man versetzt es mit Bromwasser bis zur bleibenden Gelbfärbung und bringt nach 24 Stunden das auskrystallisirte Tribromphenol $C_6H_2Br_3.OH$ (in das sich auch das Parakresol umsetzt) auf ein gewogenes Filterchen, trocknet über Schwefelsäure im Exsiccator und wägt. Es bildet gelbe, in Wasser unlösliche, in Alkohol leicht lösliche Nadeln, die mit Wasserdämpfen sublimiren (daher Vermeidung des Vacuums beim Trocknen). *b*) Man kann auch titrimetrisch verfahren. Man bestimmt das Volum des Destillates, füllt damit eine Bürette und lässt es in 10 *ccm* einer Kaliumhypobromitlösung (die so gestellt ist, dass 10 *ccm* genau 10 *mg* Phenol entsprechen) bis zur Entfärbung einfliessen, dann tropfenweise bis die Flüssigkeit Jodkaliumstärke-Kleister-Papier nicht mehr bläut. Die verbrauchte Menge Destillat enthält 10 *mg* Phenol.

Der normale Harn enthält in 24 Stunden 17—51 *mg* Phenol (MUNK). Bei Pflanzennahrung ist ihre Menge grösser, als bei Fleischkost. Eine pathologische Vermehrung der Phenole, wie auch der vorbesprochenen aromatischen Verbindungen beobachtet man bei stärkerer Eiweissfäulnis in Folge Verschlusses des Darmes (z. B. Ileus; nicht aber bei gewöhnlicher Obstipation), bis zu 0·315 *g* im Tag; ferner bei Ansammlung von Eiter und seinem Zerfall (eitrige Peritonitis: 0·63 *g*), bei Abscessen in den verschiedensten Körpertheilen, bei tuberkulösen Darmgeschwüren. Minder verständlich sind vereinzelte Beobachtungen bei anderen Krankheiten.

Gelangen (gewöhnlich durch äussere Application) grössere Mengen Phenol in den Harn, so tritt es reichlich als Phenolschwefelsäure aus, besonders wenn gleichzeitig Natriumsulfat verabreicht wird (Indication bei Phenolvergiftung); ein Theil erscheint als Brenzcatechin- und als Hydrochinonschwefelsäure. Sind sehr grosse Mengen Phenol aufgenommen worden, so erscheint es zum Theil als freies, zum Theil mit Glykuronsäure gepaart. Bei Gegenwart von Hydrochinon (das sonst weder in normalen noch pathologischen Harnen gefunden wurde) wird durch Oxydationsproducte desselben der Harn tief braun (sogenannter „Carbolharn"). — Nachdunkeln alkalischer Harne beobachtet man aber auch bei Anwesenheit von Brenzcatechin (und der mit ihm gepaarten Schwefelsäure). Es ist wahrscheinlich in ganz geringer Menge ein normaler Bestandtheil des Menschenharns (reichlicher im Pferde- und Kuhharn enthalten) bei Pflanzen-, nicht bei Fleich-Nahrung. — Brenzcatechin = Ortho-Dioxybenzol $C_6H_4(OH)_2$, krystallisirt in Prismen, die in Aether, Alkohol und Wasser löslich sind. Die wässerige ammoniakalisch, beziehungsweise alkalisch gemachte Lösung reducirt Silber- und Kupferlösungen, nicht aber

Wismut. Die alkalische Lösung nimmt Sauerstoff aus der Luft auf und wird grün, braun, endlich schwarz. Um Brenzcatechin in einem nachdunkelnden Harne nachzuweisen, kocht man ihn mit etwas Schwefelsäure, schüttelt nach dem Erkalten mit Aether aus; die ätherischen Auszüge dunstet man ab; den Rückstand neutralisirt man mit Baryumcarbonat und schüttelt wieder mit Aether aus; nach dessen Verdunsten bleibt Brenzcatechin zurück. Ausser seinem Verhalten gegen Lösungsmittel und seiner reducirenden Wirkung, verräth ihn noch folgende Reaction: die wässerige Lösung färbt sich bei Zusatz eines Tropfens von Eisenchlorid grün; fügt man etwas Ammoniak zu, so wird sie rothviolett; setzt man jetzt Essigsäure zu, so kehrt die grüne Farbe zurück.

2. Indoxylschwefelsäure $C_8H_6N.O.SO_2.OH$ (synon. „Harnindican", Heller's „Uroxanthin") ist von Baumann als Kalisalz aus dem Harne mit Indol gefütterter Hunde rein dargestellt worden. Sie krystallisirt in farblosen glänzenden Blättchen, die in Wasser leicht, in Alkohol schwerer löslich sind. Mineralsäuren spalten sie in saures Kaliumsulfat und Indoxyl, das durch Oxydation in Indigo übergeht: $2\ C_8H_7NO$ (Indoxyl) $+ 2\ O = C_{16}H_{10}N_2O_2$ (Indigo) $+ 2\ H_2O$. — Das Indoxyl entsteht durch Oxydation von Indol, das seine Quelle in der Eiweissfäulnis hat. Man findet diesen Körper daher in allen Fällen vermehrt, wo eine solche zu Stande kommt, insbesondere bei Ileus, Incarceration (überhaupt Störung der Dünndarmthätigkeit), Cholera, Durchfällen, eitriger Peritonitis, Magengeschwür, Magencarcinom, multiplen Lymphomen, jauchendem Empyem, bei verschiedenen Consumptionskrankheiten, bei denen zugleich ernste Verdauungsstörungen vorhanden sind. — Bei Unterbindung des Dünn-, nicht des Dickdarms eines Hundes fand Jaffé die Indolausscheidung gesteigert. (S. Interne Medicin I. S. 804 „Indicanurie").

Zum Nachweis im Harne dient die Jaffé'sche Indicanprobe. Etwa 20 *ccm* Harn werden mit 2 *ccm* Chloroform und ebensoviel conc. Salzsäure versetzt und nun conc. Chlorkalklösung (Ueberschuss zu vermeiden) oder halbprocentige Kaliumpermanganatlösung tropfenweise zugesetzt und geschüttelt. Das Chloroform färbt sich blau von dem aufgenommenen Indigo. Man wiederholt die Probe mit steigendem Zusatz des Oxydationsmittels, um so das Maximum der Färbung zu finden. Der Vergleich mit normalem Harn ermöglicht eine Vermehrung des Indicans zu erkennen.

Als Oxydationsmittel kann auch Natriumhypochlorit, Chlorwasser u. s. w. dienen; besonders empfiehlt sich blassgelbe Eisenchloridlösung (Obermayer), weil keine Ueberoxydation, wie bei den anderen Oxydationsmitteln, zu besorgen ist. — Eiweisshaltender Harn muss vorher davon befreit, stark gefärbte (besonders icterische) Harne müssen durch etwas Bleiessig entfärbt werden. Bisweilen gibt der nach Jaffé behandelte Harn, der sich rothviolett gefärbt hat, den Farbstoff an Chloroform nicht ab. Diese Färbung stammt von Indigroth (Urorosein) her — Auf die quantitative Bestimmung kann hier nicht eingegangen werden, weil sie sehr umständlich ist, und überdies keineswegs genaue Resultate liefert.

3. Skatoxylschwefelsäure, $C_9H_8N.O.SO_2.OH$. Aus diabetischem Harn ist von Otto „Skatolchromogen", d. i. skatoxylschwefelsaures Kalium in krystallinischen Knollen dargestellt worden. Es ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. Erhitzt stösst es rothe Dämpfe aus; mit Salpetersäure färbt sich die Lösung roth, mit Eisenchlorid violett; bei Zersetzung mit concentrirter Schwefelsäure entsteht ein rother Niederschlag; dieser liefert, mit Zinkstaub erhitzt, Skatol. Da dieses ein Product der Eiweissfäulnis ist (es rührt zum grössten Theil der widerliche Geruch des Menschenkothes davon her), so steht es zu der Skatoxylschwefelsäure wohl in derselben Beziehung, wie Indol zu Indoxylschwefelsäure. Eine Vermehrung der Skatoxylschwefelsäure verräth sich dadurch, dass bei der Jaffé'schen Reaction die verschiedenen Oxydationsmittel den Harn kirschroth bis violett färben. Der Farbstoff geht in Aether über.

Nach Salkowski scheint bei stärkerer Eiweissfäulnis der Harn auch Skatolcarbonsäure $C_9H_8N.COOH$ zu enthalten.

Durch Gährung entsteht bisweilen Abspaltung von Indigo = HELLER's „Uroglaucin" (blaue Harne); durch Oxydationsvorgänge entsteht eine Reihe nicht näher untersuchter Farbstoffe. Dahin gehören: v. UDRÁNSKY's „Huminsubstanzen" = HELLER's „Urophäin" = SCHUNK's „Uromelanin", sämmtlich mehr oder weniger dunkelbraun; ferner HELLER's „Urrhodin", HARLEY's „Urohämatin", PLÓSZ's „Urorubin" u. a. rothe Farbstoffe.

XI. Harnfarbstoffe. Trotz mühsamer und zeitraubender Untersuchungen kennt man die normalen Farbstoffe, welche die gelbe Farbe des Harnes erzeugen, nicht; nicht einmal so viel steht fest, ob es sich um einen einheitlichen Farbstoff oder ein Gemenge von mehreren handelt. Manche Forscher sprechen das Urobilin als normalen Harnfarbstoff an; jedenfalls ist es dann nicht der einzige. Ueberdies kommt es nicht immer als solches vor, sondern als ein Chromogen, das sogenannte „Urobilinogen", das erst durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft Urobilin, das zuerst von JAFFÉ dargestellt worden ist, abspaltet.

Urobilin. Nach JAFFÉ's Methode fällt man normalen Harn mit Bleiessig, wäscht den Niederschlag einmal aus, trocknet bei gewöhnlicher Temperatur, kocht ihn mit reinem Alkohol aus und zersetzt ihn dann mit schwefelsäurehältigem. Das gewonnene Filtrat übersättigt man, nach Verdünnung mit Wasser, mit Ammoniak und fällt mit Chlorzinklösung. Diesen Niederschlag, nachdem man ihn mit Wasser gut ausgewaschen und mit Alkohol ausgekocht hat, löst man in Ammoniak und fällt die Lösung mit Bleizucker. Man wäscht den Niederschlag wieder mit Wasser, kocht mit Alkohol aus, zersetzt mit schwefelsäurehältigem Alkohol, filtrirt, verdünnt mit Wasser das Filtrat, und schüttelt mässig mit dem halben Volum Chloroform; dieses wäscht man mit Wasser, dunstet es ab und zieht den Rückstand, der aus Urobilin besteht, zur weiteren Reinigung mit etwas Aether aus. Von MAC MUNN und MÉHN sind abgeänderte Darstellungsweisen vorgeschlagen.

Das so dargestellte JAFFÉ'sche Urobilin ist amorph, braun mit grünem Reflex (nach anderen Methoden gewonnene Präparate sollen schmutzigroth oder rothgelb sein); es ist in reinem Wasser wenig, in Lösungen von Salzen reichlicher löslich, leicht in Alkohol und Chloroform, weniger leicht in reinem (alkoholfreiem) Aether. In Alkalien liefert es Lösungen, die durch Salze schwerer Metalle (z. B. Blei, Zink) gefällt werden. Die neutrale alkoholische Lösung erscheint concentrirt braun, verdünnt gelb bis rosa, und fluorescirt grün; die sauren Lösungen erscheinen ähnlich, aber ohne Fluorescenz, und zeigen einen Absorptionsstreifen zwischen b und F (näher an letzteres); die alkalischen sind braungelb, die ammoniakalische ist grünlich (der Absorptionsstreifen ist etwas mehr gegen b gerückt). Setzt man zur ammoniakalischen Lösung einige Tropfen Chlorzinklösung, so wird sie braunroth, prächtig grün fluorescirend; der dunklere, schärfer begrenzte Streifen steht in der Mitte zwischen b und F.

Man nahm bis vor Kurzem ziemlich allgemein an, dass JAFFÉ's Urobilin identisch ist mit MALY's Hydrobilirubin, das durch Reduction aus Gallenfarbstoffen (Bilirubin und Biliverdin) entsteht. MAC MUNN läugnet die Identität, und glaubt, dass nicht einmal das Urobilin der Fieberharne (febriles Urobilin) und das der normalen Harne (normales Urobilin) gleiche Körper sind. Letztere Ansicht stützt er vor allem durch das verschiedene spectroskopische Verhalten beider; bei normalem Urobilin soll der Absorptionsstreifen verschwinden, bei febrilem nicht; die ätherische Lösung des febrilen soll zwei schwächere Streifen zu beiden Seiten von D zeigen, die des normalen nicht. Dagegen hält er das Product, das er durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf eine schwefelsäurehältige alkoholische Haematinlösung erhalten hat, für identisch mit normalem Urobilin. Da nach verschiedenen Darstellungsmethoden aus dem Harne gewonnene Producte gelb, roth oder dunkelbraun gefärbt sind, da jeder Zusatz zu ihren Lösungen eine leichte Verschiebung des Absorptionsbandes nach der einen oder anderen Seite erzeugt, so verlieren die Argumente

Mac Munns viel von ihrem Gewicht. — Man hat noch durch andere chemische Eingriffe sowohl aus Bilirubin (Stokvis), als aus Haemoglobin (Hoppe-Seyler) und dessen Umwandlungsproducten (Hoppe-Seyler aus Haematin, Le Nobel, Nencki-Sieber aus Haematoporphyrin) dem Urobilin ähnliche Körper (Urobilinoïdine) erhalten. Ob es untereinander und vom Urobilin verschiedene, ob es gleiche, aber durch andere Spaltungsproducte verunreinigte Körper sind, ist nicht ausgemacht.

Dunkelgelbe Harne zeigen bisweilen direct das Absorptionsspectrum; ebenso dunkel icterisch gefärbte, die keine Gallenfarbreaction geben; andere muss man vorher mit Ammoniak und Chlorzinklösung versetzen (den nach Ammoniakzusatz entstandenen Niederschlag filtrirt man vorher ab). Gelingt die Probe nicht direct, so kann man a) etwa 100 *ccm* des Harns mit dem halben Volum reinem alkoholfreien Aether in einem Scheidetrichter, ohne zu schütteln, umschwenken; man trennt die ätherische Lösung, lässt den Aether abdunsten und untersucht den in einigen *ccm* absolutem Alkohol gelösten Rückstand spectroskopisch; oder b) man fällt 200 *ccm* Harn mit Bleiessig vollkommen aus; den durch einmaliges Aufgiessen von Wasser gewaschenen Niederschlag trocknet man bei Zimmertemperatur, reibt ihn dann mit schwefelsäurehaltigem Alkohol in einer Schale, filtrirt nach 12—24 Stunden und untersucht das Filtrat mit dem Spectroskop. Bei negativem Befunde verdünnt man es mit dem gleichen Volum Wasser und schüttelt mit etwas Chloroform aus, und untersucht den Chloroformauszug.

Sind Gallenfarbstoffe da, so fällt man sie zuerst mit Kalkmilch, leitet durch das Filtrat Kohlensäure, filtrirt und verwendet dann erst dieses Filtrat zu einer der obigen Proben.

Vermehrung des Urobilins (oder Urobilinoïdins) beobachtet man bei manchen Fieberprocessen, nach eben abgelaufenem Icterus, und bei Krankheiten, die mit Zerfall von Blutfarbstoff einhergehen. (S. Int. Medicin I. S. 799 „Cholurie".)

XII. Kohlehydrate. Normale Harne, die keine der bekannten Zuckerreactionen ohne weiters geben, besitzen doch ein reducirendes Vermögen, das 1·5—4‰ Traubenzucker entspricht. Dazu tragen ausser Harnsäure und Kreatinin kleine Mengen von Traubenzucker (durch Baumann und Wedenski unzweifelhaft erwiesen), von thierischem Gummi (Ledderhose) und wahrscheinlich Isomaltose (Baisch) bei, die nicht vergährbar ist, die Polarisation rechts dreht und alkalisches Kupfersulfat reducirt. Ausserdem scheinen als reducirende Substanzen kleine Mengen von gepaarten Verbindungen der Glykuronsäure mit Indoxyl, Skatoxyl und den Phenolen im normalen Menschenharn enthalten zu sein (S. zufällige Bestandtheile: „Chloroform" S. 488).

Um aus dem Harn die kleinen Mengen zu erhalten, versetzt man 1 Liter desselben mit 400 *ccm* Natronlauge und 40 *ccm* Benzoylchlorid, mit dem die Zuckerarten esterartige Verbindungen bilden. Man lässt über Nacht stehen. Den Niederschlag wäscht man mit Salzsäure. Man kann auch den Harn vorher mit Bleiacetat fällen. Der Ester schmilzt bei 125°. 1 Liter Harn liefert davon etwas über 2 *g*.

Salkowski und Jastrowitz entdeckten in dem Harn eines Morphinisten eine Pentose, d. h. eine Zuckerart von der Formel $C_5H_{10}O_5$, d. h. die im Molekül 5 Atome Kohlenstoff enthält. Eingehende Versuche von Külz und J. Vogel lehrten, dass von 80 Fällen von Diabetes 64 Harne bei der Tollens'schen Reaction (Kochen mit einem Gemisch von Salzsäure und Phloroglucin) ein für die Pentosen charakteristisches positives Resultat gaben, d. h. sich mehr oder minder deutlich roth färbten, und dann einen Absorptionsstreifen zwischen gelb und grün zeigten. Am deutlichsten trat die Reaction bei schweren Diabetesfällen, dann bei durch Phlorhizineingabe und durch Exstirpation des Pankreas erzeugten ein. Aber auch Harne Gesunder oder an verschiedenen Krankheiten Leidender gaben in mehr als der Hälfte der Fälle ein schwaches, aber positives Resultat. — Solche Harne reduciren die Fehling'sche Lösung sehr energisch, gähren aber nicht, und drehen sehr schwach nach rechts. In andern Fällen trat starke Trommer'sche Reaction ein, aber nur eine undeutliche mit Fehling'scher Lösung. Die Nylander'sche Reaction ist undeutlich. Sie geben mit Phenylhydrazin gelbe, gekrümmte, sich filzartig in einander verflech-

tende Nadeln eines Osazons, das dem Phenyl-Xylosazon ähnlich ist. Die Pentaglucose ist also wahrscheinlich Xylose oder „Holzzucker", die man auch durch Kochen von Buchenholz mit verdünnten Säuren erhält. Da sich Muttersubstanzen für diese Pentose in vielen unserer Genuss- und Nahrungsmittel finden, so dürfte sie einen Bruchtheil der normalen Kohlehydrate des Harnes ausmachen. Da sie anderseits auch bei hungernden Hunden mit exstirpirtem Pankreas auftreten kann, so muss im Organismus selbst eine Quelle für Pentose vorhanden sein. HAMMARSTEN erhielt aus Pankreas ein Nucleoproteïd, das eine Pentose ($^1/_2$ *g* aus 1 *Kg* Pankreas) lieferte.

XIII. Enzyme. Der normale Harn enthält Pepsin und zwar die ersten zwei Stunden nach der Mahlzeit weniger, die folgenden bis zur nächsten Mahlzeit mehr davon. Um es nachzuweisen, hängt man einige Flocken Fibrin (die das Pepsin festhalten) in frischen Harn. Nach einigen Stunden nimmt man sie heraus, wäscht sie mit Wasser und lässt sie dann mit verdünnter Salzsäure (1$^0/_{00}$) stehen; ist Pepsin vorhanden, so lösen sie sich mehr oder minder vollständig auf.

Der Harn soll auch Trypsin, Lab und diastatisches Ferment enthalten.

XIV. Mucin. Fast jeder Harn trübt sich auf Zusatz von Essigsäure, und zeigt nach einiger Zeit einen geringen, pulverigen Niederschlag, der sich in Mineralsäuren und verdünnten Alkalien löst. Der gleiche Körper fällt auch bei Zusatz des doppelten Volums Alkohol aus. Ob dieser Körper echtes Mucin (wie man es aus Schnecken darstellt) oder eine der mucoïden Substanzen ist, lässt sich um so schwerer entscheiden, als es zwischen beiden Gruppen Uebergangsformen gibt, und die Menge im Harne sehr gering ist. Man ist heute sogar geneigt, den Körper für keines von beiden zu halten, sondern für Nucleoalbumin, das durch Zerfall von zelligen Elementen der Harnorgane freigeworden ist; doch hat SARZIN bei Untersuchung von 200 Harnen verschiedener Krankheiten nie Nucleoalbumin finden können, und gibt nur die Möglichkeit zu, dass es bei starkem Zerfall von Nierenepithelien auftreten könnte. Dagegen will A. OTT durch eine von ihm vorgeschlagene Methode (Zusatz gleichen Volums gesättigter Kochsalzlösung und ALMEN'scher Lösung) es in jedem Harn nachgewiesen haben.

XV. Ptomaïne. Die Angabe französischer Forscher, dass normaler Harn giftige Eigenschaften habe, bedarf noch weiterer Bestätigungen. Dagegen konnten BAUMANN und v. UDRÁNSZKY im Harne eines an Cystinurie und Cystitis Leidenden die beiden Leichenalkaloïde (Ptomaïne): Putrescin und Cadaverin nachweisen (s. S. 487 Cystin). GRIFFITH isolirte angeblich aus dem Harn bei Ekzem das Ptomaïn Ekzemin $C_7H_{15}NO$, das Kaninchen subcutan injicirt starkes Fieber und Tod herbeiführte. Ein anderes Leukomaïn $C_{10}H_9NO_4$ will er bei „Angina pectoris" gefunden haben — weiss, krystallinisch, stark giftig. Beide Angaben sind mit grösster Reserve aufzunehmen.

b) Anorganische Bestandtheile.

I. Chloride. Das Chlor ist im Harn an die Alkali- und Erdalkalimetalle vertheilt; die Hauptmenge aber an Natrium gebunden, darum es auch als ClNa berechnet wird.

Approximativ kann man die Menge des Chlors abschätzen, indem man in den mit Salpetersäure deutlich angesäuerten Harn einen Tropfen concentrirter Silbernitratlösung (1:8) fallen lässt; ist die Menge der Chloride nicht wesentlich verändert, so fällt ein derbkäsiger Klumpen von Chlorsilber zu Boden; lässt er sich durch Umschwenken leicht vertheilen, so dürfte die Menge vermindert sein; entsteht nur eine mehr oder weniger milchige Trübung von feinpulverigem AgCl, so sind die Chloride vermindert (HELLER).

Die quantitative Bestimmung nimmt man gewöhnlich volumetrisch vor, nachdem man sich vorher überzeugt hat, dass im Harn keine Brom- oder Jodverbindung enthalten, und etwa vorhandenes Eiweiss in der bekannten Weise entfernt worden ist.

a) MOHR'sche Methode. Setzt man zu einer Lösung von Chlornatrium und neutralem Kaliumchromat Silberlösung, so wird zuerst alles Chlorsilber

als weisser Niederschlag ausfallen; der nächste Tropfen Silbernitrat bildet rothes Silberchromat („Grenzreaction“); das Kaliumchromat kann also als Indicator zu Feststellung der Grenze, bei der alles Chlor gefällt ist, dienen. Die directe Anwendung der Methode gibt beim Harne zu grosse Werthe, weil ausser Chlor noch andere Körper (z. B. Harnsäure, Xanthinstoffe u. s. w.) ausgefällt werden. Um genaue Resultate zu erhalten, muss man den Harn veraschen. Man verdunstet in einer Platinschale 10 *ccm* desselben mit 1 *g* (chlorfreier) Soda und 2 *g* (chlorfreiem) Kalisalpeter zur Trockene, erhitzt vorsichtig, bis die Schmelze farblos ist, löst die erkaltete in Wasser, bringt alles in ein Becherglas, macht mit Salpetersäure schwach sauer, neutralisirt genau mit reinem kohlensaurem Kalk, fügt einige Tropfen Kaliumchromatlösung zu, und lässt die Silberlösung bis zur bleibenden, röthlichen Färbung des Niederschlages zufliessen. Man titrirt mit Zehntelnormallösung von Silbernitrat, oder einer Lösung, die im Liter 29·075 *g* des Silbersalzes enthält, von der dann jeder verbrauchte *ccm* 10 Milligr. ClNa (6 Millgr. Cl) entspricht.

Recht befriedigende Resultate erhält man mit dieser Methode nach der Modification von Bödtker, die den Vortheil hat, dass man die Veraschung umgehen kann. Man versetzt 10 *ccm* eiweissfreien Harn in einem 100 *ccm* fassenden Kolben mit 5 *ccm* Salpetersäure (specifisches Gewicht 1·18) und 50 *ccm* Zehntel normal-Silbernitratlösung, wärmt auf dem Wasserbade an, und füllt nach dem Absitzen des Silberchlorids das Kölbchen bis zur Marke und schüttelt gut durch. Man filtrirt dann durch ein trockenes Filter, misst von dem Filtrat 20 *ccm* in ein Erlenmayer'sches Kölbchen von 200 *ccm* Fassung und verdünnt mit 20 *ccm* Wasser. Sodann wird chlorfreie Magnesiamilch (durch Aufkochen von 10 *g* Magnesiumoxyd mit 35 *g* Wasser erhalten), zuletzt tropfenweise genau bis zur schwachen Trübung der Flüssigkeit zugethan (blaues Lackmuspapier darf nicht mehr geröthet werden) und mit 3 Tropfen gesättigter Lösung von Kaliumchromat rasch versetzt. Es entsteht ein rein rother Niederschlag. Man darf nicht zu viel Magnesia zugeben und nicht länger zuwarten, sonst wird die Endreaction minder deutlich. Nun wird unter stetigem Umschütteln mit Zehntelnormal-Chlornatriumlösung rücktitrirt. Die Grenze ist erreicht, wenn die Flüssigkeit gelb geworden ist, und auf Zusatz von 1 Tropfen Silberlösung lachsfarben wird. — Da in 20 *ccm* Filtrat 2 *ccm* Harn und 10 *ccm* Silberlösung enthalten sind, so folgt: $2:(10 - a)\ 0{\cdot}00585 = 100:x$; wo a die verbrauchten *ccm* Chlornatriumlösung und x die Gramme Kochsalz in 100 *ccm* Harn bedeuten.

b) Volhard'sche Methode. Zu ihrer Ausführung braucht man Silbernitratlösung (im Liter 29·075 *g*), von der 1 *ccm*: 10 Milligr. NaCl entspricht, eine Lösung von 8·3 *g* Rhodankalium im Liter (2 *ccm* entsprechen 1 *ccm* der Silberlösung); ausserdem chlorfreie Salpetersäure (specifisches Gewicht 1·2) und kaltgesättigte Lösung von Eisenalaun (als „Indicator;“ weil der kleinste Ueberschuss von Rhodanlösung rothe Färbung der Flüssigkeit durch Bildung von Eisenrhodanid hervorruft). — Zur Bestimmung füllt man in einen Mischkolben, der für 100 *ccm* eine Marke hat, 10 *ccm* Harn (oder die aufgelöste Schmelze des veraschten Harns), fügt 5 *ccm* Salpetersäure, 50 *ccm* Wasser und 20 *ccm* Silberlösung zu; schüttelt gut durch und füllt mit destillirtem Wasser bis zur Marke auf. Nach nochmaligem sorgfältigem Durchschütteln, filtrirt man durch ein trockenes Filter; von dem Filtrat misst man 50 *ccm* in ein Becherglas, setzt 3 *ccm* Eisenalaunlösung zu und lässt von der Rhodankaliumlösung so lange zufliessen, bis die Flüssigkeit bleibend röthlich gefärbt ist. Das Silbernitrat fällt das Chlor aus; der Ueberschuss des ersteren wird durch Rücktitriren mit der Rhodanlösung festgestellt. Die Differenz zeigt die Anzahl der für Chlor verbrauchten *ccm* der Silberlösung an, von der jeder *ccm* 10 Milligr. ClNa oder 6 Milligr. Cl entspricht. Wählt man die angegebenen Mengen der verschiedenen Flüssigkeiten, so zeigt die Zahl, die man erhält, wenn man die verbrauch-

ten *ccm* Rhodanlösung von 20 abzieht, den Gehalt des Harnes an ClNa im Liter an.

Enthält der Harn Brom oder Jod, so fügt man nach der Veraschung zu der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung der Schmelze 1—2 *g* Kaliumnitrit, wodurch Brom und Jod frei gemacht wird, und schüttelt diese mit etwas Chloroform wiederholt aus, bis letzteres farblos bleibt. Mit der vom Chloroform getrennten Flüssigkeit verfährt man nach Mohr oder Volhard.

Ein gesunder, normal lebender Mensch scheidet die ganze Menge der Chloride, die er in der Nahrung einführt, wieder aus; die Menge der ersteren ist daher von dem Chlorgehalt (Kochsalz) der letzteren wesentlich abhängig; sie beträgt bei gemischter Kost in 24 Stunden 10—15 *g* und geht der Menge des Harnstoffs ungefähr parallel. Bei reichlichem Trinken nimmt sie zu, um dann (zum Ausgleich) unter das Mittel zu sinken. Manche organische chlorhältige Stoffe z. B. Chloroform vermehren den Gehalt an NaCl. — Krankhafte Verminderung beobachtet man bei Diarrhöen, bei rascher Bildung reichlicher Exsudate (Pneumonie) und Transsudate (Hydrops), im Höhestadium fieberhafter Processe, bei Nierenleiden, in chronischen kachektischen Leiden. Abnorm gesteigert ist die Ausscheidung der Chloride in stadio decrementi der Fieberprocesse, sowie bei Resorption der Trans- und Exsudate.

II. Schwefelsäure. Die Schwefelsäure ist im Harn theils an Basen gebunden („Sulfatschwefelsäure = praeformirte Schwefelsäure"), theils als Aethersäure („gepaarte") vorhanden; die Hauptmenge der Sulfate stammt von der Oxydation des Schwefels der Eiweisskörper her und steht darum zum entleerten Gesammtstickstoff in dem ziemlich beständigen Verhältnis von 1:5. Die Menge der praeformirten zur gepaarten Schwefelsäure verhält sich im Mittel wie 10:1 sinkt das Verhältnis unter 5:1, so sind die Aetherschwefelsäuren pathologisch vermehrt.

1. Bestimmung der gesammten Schwefelsäure. Da die Aetherschwefelsäuren durch Baryt nicht gefällt werden, so müssen sie vorher durch Kochen mit Salzsäure zerlegt werden. Man kocht daher 100 *ccm* des Harns mit 5 *ccm* Salzsäure 15 Minuten lang und setzt der kochenden Lösung 2 *ccm* gesättigte Chlorbaryumlösung zu und lässt einige Stunden stehen, bis die Flüssigkeit über dem Niederschlage ganz klar ist; man decantirt, bringt dann das Baryumsulfat auf ein aschefreies Filter, wäscht mit Wasser, Alkohol und Aether, trocknet, glüht im Platintiegel und wägt. Das Gewicht des Niederschlages mit 0·4256 multiplicirt, gibt die Menge der Schwefelsäure (SO_4H_2).

2. Bestimmung der gepaarten Schwefelsäure. Man fällt 2 *ccm* Harn mit dem gleichen Volum „Liebig'scher Barytlösung" (s. S. 440), filtrirt durch ein trockenes Filter, misst vom Filtrate 100 *ccm* ab, setzt 10 *ccm* Salzsäure (specifisches Gewicht 1·12) zu, kocht 15 Minuten und lässt auf dem warmen Wasserbade stehen, bis sich der Niederschlag vollkommen abgesetzt hat. Mit demselben verfährt man in der oben angegebenen Weise. Die Gewichtsdifferenz der gesammten und gepaarten Schwefelsäure entspricht dem Gewicht der praeformirten.

Da man nach der Veraschung des Harnes um 15% mehr Schwefelsäure erhält, als nach der obigen Bestimmung der Gesammtschwefelsäure, so muss der Schwefel, der bei der Veraschung der Säure oxydirt wird, in organischen (zumeist unbekannten) Bestandtheilen des Harnes enthalten sein. Die absolute Menge der Schwefelsäure ist vorerst ohne diagnostischen Werth.

III. Phosphorsäure. Die Phosphorsäure ist im Harn theils an Calcium und Magnesium (Erdphosphate, die bei alkalischer Reaction ausfallen), theils an Alkalien gebunden. Die Alkaliphosphate bestehen zu 40% aus dem (einfachsauren) Hydrophosphat M_2HPO_4, zu 60% aus dem (zweifachsauren) Dihydrophosphat MH_2PO_4 (M bedeutet hier K und Na). Kein Bestandtheil des Harnes ist in so wechselnder Menge (1—5 *g* Phosphorsäureanhydrid P_2O_5; Mittel 2·5 *g*) darin enthalten. Es sind noch nicht alle Bedingungen der Ausscheidungs-

grösse bekannt. Zum Theil hängt sie von der Natur der Nahrung ab, und zwar von der Menge der Alkaliphosphate (nicht der unlöslichen Erdphosphate, die durch den Darm fortgehen), ferner von der Menge der durch Oxydation von Nucleoalbuminen und durch Zerfall von Lecithinen (Hirn-Nervenmasse) entstehenden Phosphorsäure. Unter solchen Umständen hat die Bestimmung der Phosphorsäure nur beschränkten Werth.

Quantitative Bestimmung. Setzt man zu einer gelöste Phosphate enthaltenden Flüssigkeit, die mit Essigsäure angesäuert und erwärmt ist, salpetersaures oder essigsaures Uranyl, so entsteht ein gelblichweisser Niederschlag von phosphorsaurem Uranyl; hat man einen Ueberschuss von Uranlösung zugesetzt, so entsteht mit gelbem Blutlaugensalz, das darum als Indicator dient, ein rostbrauner Niederschlag. Man braucht zur Ausführung der Bestimmung eine Uranlösung, von der 1 *ccm* 5 Milligr. P_2O_5 anzeigt; eine Lösung von 10 *g* Natriumacetat und 10 *g* concentrirter Essigsäure in 100 *ccm* und eine frischbereitete Blutlaugensalzlösung. — Man erwärmt 50 *ccm* Harn, dem man 5 *ccm* der Natriumacetatlösung zugesetzt hat, auf dem Wasserbade und lässt so lange von der Uranlösung zufliessen, als man noch die Bildung eines Niederschlages verfolgen kann. Dann bringt man einen Tropfen des gut umgerührten Harns auf eine weisse Porzellanplatte und fügt einen Tropfen Blutlaugensalzlösung zu. Verändert sich die Farbe nicht, so setzt man in kleinen Mengen Uranlösung zu, bis eine neuerliche Probe Braunfärbung zeigt. Man erwärmt nun stark und sieht, ob auch jetzt die Grenzreaction eintritt; wenn nicht, so setzt man tropfenweise Titerlösung zu, bis die Braunfärbung bleibt. Die Zahl der verbrauchten *ccm* mit 100 multiplicirt gibt die Milligramme P_2O_5 im Liter an.

Um die an Alkalien und die an Erden gebundene Phosphorsäure gesondert auszumitteln, bestimmt man zuerst die Gesammtphosphorsäure; dann fällt man aus 50 *ccm* Harn die Erdphosphate mit Ammoniak aus, löst den gut gewaschenen Niederschlag unter Erwärmen mit Essigsäure, verdünnt auf 50 *ccm* mit Wasser, setzt 5 *ccm* Natriumacetat zu und verfährt, wie oben angegeben. Die Differenz der beiden Phosphorsäuremengen entspricht der an Alkalien gebundenen Phosphorsäure.

Es lässt sich auch die Menge der im Harn enthaltenen einfach- und zweifachsauren Phosphate berechnen, worin die einzig verlässliche Methode zur Feststellung der Acidität des Harnes besteht (s. S. 437), weil die Anwesenheit jeder Säure, selbst von geringer Affinität wie z. B. der Harnsäure sich in der Zunahme der zweifachsauren Phosphate ausspricht. Die Bestimmungsmethode beruht auf dem verschiedenen Verhalten gegen Chlorbaryum, durch das die einfachsauren Phosphate gefällt, die zweifachsauren nicht gefällt werden. Man bestimmt zu dem Zwecke in 50 *ccm* Harn die gesammte Phosphorsäure durch Titration mit Uranlösung; dann fällt man 100 *ccm* Harn mit 10 procentiger Chlorbaryumlösung, filtrirt durch ein trockenes Filter und bestimmt nun in 60 *ccm* des Filtrates die Phosphorsäure. Dieser Werth entspricht der in den zweifachsauren Phosphaten enthaltenen Säure; zieht man ihn von der Zahl für die Gesammtphosphorsäure ab, so erfährt man die Menge der in Form von einfachsauren Phosphaten enthaltenen Säure. Die Zahlen müssen indess corrigirt werden, indem man dem Werth für die Phosphorsäure der einfachsauren Salze 3% zurechnet und eben soviel von dem für die zweifachsauren gefundenen Werthe abzieht. — Im Durchschnitt sind im Harn 0·048% P_2O_5 in Form von zweifach- und 0·032% P_2O_5 in Form von einfachsauren Phosphaten enthalten.

Eine Verminderung der Phosphorsäure ist bei Rhachitis, Osteomalacie (wo die Phosphate im Stuhl fortgehen) und zum Theil bei Nierenleiden um so auffälliger, als selbst durch reichlichere Zufuhr von Phosphaten eine Steigerung auf die Norm nicht erzielt wird. Eine leichte Verminderung soll

bei Gicht und Fieberprocessen vorkommen. — Eine bedeutende Vermehrung (10 — 30 *g* Erdphosphate in 24 Stunden) mit gleichzeitiger Polyurie ist als TEISSIERS „*Phosphatdiabetes*“ beschrieben worden.

IV. Nitrate. Sie stammen aus der Nahrung (Wasser, Gemüsen, manchen Schinken, die mit Salpeter gebeizt sind) und haben kein klinisches Interesse; die im faulenden Harn aufgefundene salpetrige Säure ist durch Reduction der Salpetersäure entstanden. Ungefähr 38% sämmtlicher Harne geben 24 Stunden nach dem Aufsammeln mit Jodzinkstärke und verdünnter Schwefelsäure, oder mit Sulfanilsäure und schwefelsaurem α-Naphtylamin (GRIESS'sche Probe) positive Nitritreaction. SCHWIENING und P. F. RICHTER fanden bei acutem Magen- und Darmkatarrh und bei Lebercarcinom wiederholt salpetrige Säure. Letzterer züchtete auch den die Salpetersäure reducirenden Coccus.

V. Kali (K_2O) **und Natron** (Na_2O). Die Alkalien stammen bei normaler Ernährung aus der Nahrung. Das Natrium gelangt als Kochsalz, das Kalium wesentlich als Phosphat in den Organismus. Die Menge des Kaliums läuft bei Ernährung mit Fleisch, Hülsenfrüchten und Brod der Menge der ausgeschiedenen Phosphorsäure parallel. Bei ausschliesslicher Ernährung mit Erdäpfeln ist der Kaliumgehalt relativ viel grösser.

Bei gemischter Kost beträgt in 24 Stunden die Menge des Kalis (K_2O) 3—4 *g*, die des Natrons (Na_2O) 5—7·5 *g;* das Verhältnis zwischen beiden ist also 3 : 5. Beim Hungern sinkt die Menge des Natrons (wegen Entziehung der Nahrung) unter die des Kalis, das dann durch Umsatz der kalireichen Gewebe geliefert wird. Aus ähnlichen Gründen besteht das gleiche Verhältnis in der Acme acuter Fieberprocesse, das sich erst in der Reconvalescenz bei beginnender Nahrungsaufnahme umkehrt. Die Tagesmenge des K_2O sinkt nie unter 0·4 *g*. Da das Natrium fast genau dem Chlor (als NaCl) entspricht, so kann man aus der Menge des letzteren die des Natriums abschätzen, da 10 NaCl ungefähr 4 Natrium (oder 5·5 Na_2O) entsprechen.

Um die Menge der beiden Alkalien genau zu bestimmen, fällt man den Harn mit dem halben Volum Barytlösung (2 Vol. Barytwasser und 1 Vol. Chlorbaryum haltend), dampft 30 *ccm* Filtrat (entsprechend 20 *ccm* Harn) in einer Platinschale ein; verkohlt bei dunkler Rothglut, laugt die Kohle mit heissem Wasser gut aus, versetzt den Auszug mit Ammoniumcarbonat, so lange noch ein Niederschlag entsteht, filtrirt in eine gewogene Platinschale, dampft ab, so lange noch Salmiaknebel weggehen, und wägt nach dem Erkalten. Das Gewicht ist Chlornatrium + Chlorkalium in 20 *ccm* Harn. — Nun löst man die Salzmasse auf, fügt Platinchloridlösung und Alkohol zu und wägt nach 24 Stunden das mit Alkohol gewaschene Kaliumchloroplatinat $PtCl_6K_2$, von dem 100 Theile 30·72 Theilen ClK entsprechen. Nach Abzug dieser Ziffer von der obigen erfährt man die Menge des Chlornatriums in 20 *ccm*.

VI. Ammoniak. Wenn eine reichlichere Menge von Säure dem menschlichen oder Carnivorenorganismus zugeführt wird, so wird sie nicht (wie bei Pflanzenfressern, die darum rasch zu Grunde gehen) durch fixe Alkalien des Körpers neutralisirt, sondern durch Ammoniak, das dadurch der Synthese zu Harnstoff entzogen wird. Nun entsteht durch die Oxydation der Nucleïne und Eiweissstoffe immer eine grössere Menge Säuren (Phosphor- und Schwefelsäure), als durch die im Harn enthaltenen fixen Alkalien und Erden gebunden werden können; dieser kleine Ueberschuss ist normalerweise mit Ammoniak neutralisirt. Es wird dazu am wenigsten Ammoniak bei Pflanzenkost nöthig sein (0·4 *g* in 24 Stunden), mehr bei gemischter (0·64 *g*), am meisten bei reichlicher Fleischkost (0·875 *g*). Im Mittel ist die Tagesmenge 0·7 *g* NH_3. Das Verhältnis zwischen Ammoniak und Harnstoff ist 2·8 : 100 und muss bei vermehrter Säureproduction und verminderter Harnstoffsynthese sich zu Gunsten des NH_3 ändern. Pathologische Vermehrung findet man deshalb bei Fiebern und Diabetes (einmal 12 *g* NH_3 beobachtet!) wegen vermehrtem Eiweissumsatz, bei Phosphorvergiftung und schweren Leberleiden (NH_3 : Harnstoff = 5·2 : 100).

Man bestimmt die Menge gewöhnlich nach SCHLÖSING-NEUBAUER's Methode, wozu Normalschwefelsäure (49 *g* SO_4H_2 im Liter), Normalnatronlauge (40 *g* NaOH im Liter) und Kalkmilch benöthigt werden.

Unter eine auf eine Glasplatte luftdicht aufgeschliffene Glasglocke werden in einer Schale 20 *ccm* frischen, eiweissfreien Harns gebracht, darüber ein Schälchen mit 5 *ccm* Normalschwefelsäure. Zum Harne giesst man 20 *ccm* Kalkmilch, um das Ammoniak frei zu machen. Nach 3 Tagen hat die Schwefelsäure dasselbe absorbirt. Die Menge der nicht gesättigten Schwefelsäure wird durch Rücktitriren mit Normalnatronlauge bestimmt. Zieht man von 5 die Zahl der *ccm* verbrauchter Natronlauge ab und multiplicirt mit 17, so erfährt man die Milligr. NH_3 in 20 *ccm* Harn.

Nach SCHMIEDEBERG's umständlicherer Methode fällt man Kali und Ammon des Harns mit Platinchlorid und zersetzt den Niederschlag; das freigemachte Ammoniak leitet man in titrirte Schwefelsäure und verfährt wie eben beschrieben.

VII. Magnesium und Calcium. Diese beiden Basen sind im Harn vor allem an Phosphorsäure gebunden (Erdphosphate). Diese sonst schwerlöslichen Verbindungen sind darin durch die sauren Alkaliphosphate und Chlornatrium in Lösung gehalten. — Sie entstammen der Nahrung; bei gemischter Kost werden 0·5 *g* MgO und 0·2—0·4 *g* CaO, oder von ungefähr 1 *g* Erdphosphaten $^2/_3$ Magnesium- und $^1/_3$ Calciumphosphat abgeschieden. — Verminderung der Ausscheidung begleitet die Rhachitis. Die Menge des Kalks bestimmt man als Calciumoxalat, die der Magnesia als Ammoniummagnesiumphosphat gewichtsanalytisch nach den allgemeinen Methoden.

VIII. Eisen. Das Eisen kommt im Harne in einer nicht bekannten, organischen Verbindung vor und lässt sich darum mit Schwefelammon vor der Veraschung des Harns nicht nachweisen. Normalerweise sind nur unwägbare Spuren vorhanden. Angaben von mehr als 10 Milligr. dürften auf fehlerhafter Bestimmung beruhen, die man mit titrirter Kaliumpermanganatlösung vorzunehmen pflegt.

B. Pathologische Harnbestandtheile.

I. Eiweiss. Ueber die Bedeutung der Albuminurie geben die Artikel „Albuminurie“ in Bd. I. Int. Med. S. 34 und 798 Aufschluss. Hier soll nur über die Natur und Bestimmung der im Harn vorkommenden Eiweissstoffe berichtet werden.

Der Harn enthält unter Umständen Serumeiweiss und Globulin (Albuminurie), Albumosen (Albumosurie) und Peptone (Peptonurie).

1. Nachweis des Eiweisses. Der Harn muss für alle Proben klar filtrirt sein; bei Gehalt an Bakterien gelingt dies erst, wenn man ihn vorher mit einer Messerspitze voll Magnesia usta gut durchschüttelt. Meist empfiehlt es sich, den Harn mit dem gleichen oder doppelten Volum Wasser zu verdünnen.

a) HELLER'sche Ringprobe. Der in einem kleinen Kelchglas enthaltene Harn wird mit concentrirter reiner (nicht gelber) Salpetersäure vorsichtig unterschichtet, indem man sie langsam an der geneigten Wand hinabfliessen lässt und dann das Gläschen langsam aufrichtet. An der Berührungsstelle bildet sich durch die oxydirende Wirkung der Salpetersäure ein brauner oder braunvioletter, bei Anwesenheit von Gallenfarbstoffen ein grüner Ring. Auf ihm ruht unmittelbar der milchige, verschieden hohe Ring von Eiweiss (noch 0·002% sind so nachweisbar). Täuschungen wären möglich bei sehr concentrirten Harnen durch Ausscheidung von Harnstoffnitrat; dieses bildet aber blättrige deutliche Krystalle. Bei uratreicheren Harnen entsteht auch ein Ring; dieser ist aber von dem Farbenringe durch eine klare Harnschicht getrennt, und nach obenhin nicht deutlich begrenzt, sondern rauchig verschwommen. Bei Eiweiss und reichlicherem Uratgehalt entstehen zwei, durch

eine klare schmale Harnschicht getrennte Ringe, von denen der untere dem Eiweiss, der obere den Uraten angehört. Bei Einnahme gewisser Harze und Balsame z. B. Copaiva, Styrax, Terpene, Sandelholzöl werden diese als Harzsäuren ausgeschieden. Dann täuschen sie Eiweiss vor.

Hat man, mit Rücksicht auf die Behandlung, Grund, den Uebergang von Harzsäuren zu vermuthen, so schüttelt man den getrübten Harn mit Aether; dieser löst die Harzsäuren auf und der Harn wird klar; ist Eiweiss vorhanden, so bleibt der Harn unter der Aetherschicht trüb. Das bisher empfohlene Unterscheidungsmerkmal: Die Klärung des Harns durch zugesetzten Alkohol, wenn Harzsäuren die Ringprobe verursachen, ist unverlässlich, da unter gewissen, nicht näher bekannten Umständen auch das ausgeschiedene Acidalbumin von Alkohol klar gelöst wird, daher für Harzsäuren gehalten werden könnte.

Die HELLER'sche Probe ist bei einiger Uebung die verlässlichste und schärfste. Sie zeigt auch die Albumosen an. Ersatz der Salpetersäure durch Metaphosphorsäure empfiehlt sich nicht.

Bei Anwendung der oben erwähnten Stoffe kann es wichtig sein, Eiweiss neben den Harzsäuren zu bestimmen, und nebenbei noch auf die etwa vorhandene Schleimsubstanz Rücksicht zu nehmen. Nach ALEXANDER füllt man 3 Eprouvetten mit etwa je 8—10 *ccm* Harn. Zu der ersten Probe setzt man etwas Essigsäure; entsteht Trübung, die auf Ueberschuss der Säure nicht schwindet (Harzsäuren würden sich dann lösen), so ist auf Mucin zu schliessen. Die zweite Probe erhitzt man, und setzt dann $^1/_3$ Volum Salpetersäure zu. Trübung deutet auf Eiweiss, weil die Harzsäuren unter diesen Bedingungen nicht zur Erscheinung kommen und Mucin durch Salpetersäure nicht gefällt würde. — Zur dritten Portion giesst man 2—3 Tropfen Salzsäure; entsteht Trübung, so deutet sie auf Harzsäuren. Man gibt etwas mehr Salzsäure zu und kocht. Die Flüssigkeit wird rosen- bis purpurroth, zuletzt violett bei Copaïvabalsam, röthlichbraun bei Sandelholzöl. Man kann mit dem gleichen Volum Aether ausschütteln, die Aetherschicht trennen und vorsichtig in einem Bechergläschen auf dem Wasserbade abdampfen. Der Rückstand zeigt die Farbe deutlich und gibt zugleich den specifischen Geruch des genommenen Harzes.

b) Kochprobe. Man kocht in einem Proberöhrchen etwa 10 *ccm* Harn auf, und setzt dann 8—10 Tropfen concentrirte Salpetersäure (minder empfehlenswerth ist Essigsäure) zu. Ist eine Spur von Eiweiss vorhanden, so trübt sich der Harn mehr oder minder; ist 0·1% vorhanden, so füllt das abgesetzte Gerinnsel die Kuppe der Eprouvette; auf 1% deutet ein die Hälfte der Harnmenge ausfüllender Niederschlag. Eiweissreichere Harne gestehen zu einer Gallerte, so dass man die Eprouvette umkehren kann, ohne dass etwas ausfliesst. Der Harn darf nicht vor dem Kochen angesäuert werden, weil sonst kleine Mengen Eiweiss, die dabei in lösliches Acidalbumin übergehen, übersehen würden. Der Harn darf nicht alkalisch sein, weil kleine Mengen Eiweiss, als Alkalialbuminat darin enthalten, beim Kochen sich nicht ausscheiden würden; anderseits fallen bei alkalischer Reaction die Erdphosphate aus. Aehnliches tritt sogar bei schwach saurer Reaction ein, indem die darin gelösten secundären Phosphate des Magnesiums und Calciums [$CaHPO_4$ und $MgHPO_4$] beim Kochen in lösliche primäre [$Ca(H_2PO_4)_2$ und $Mg (H_2PO_4)_2$] und unlösliche tertiäre Phosphate [$Ca_3(PO_4)_2$ und $Mg_3(PO_4)_2$] zerfallen. Enthält der Harn saures Calcium- oder Magnesiumcarbonat, so übergehen diese beim Kochen in neutrales, unlösliches Carbonat. Alle diese Niederschläge könnten Eiweissgerinnsel vortäuschen; um dies zu verhindern, macht man eben (da sie in Säuren löslich sind) den Harn stark sauer. Ein noch grösserer Ueberschuss der Säure brächte aber kleine Eiweissmengen in Lösung. Diese Probe führt leichter zu Irrungen als die HELLER'sche. Vermuthet man die Anwesenheit von Harzsäuren, die auch eine Trübung hervorrufen, so prüft man auf diese nach der oben gegebenen Vorschrift.

c) Eine empfindlichere Modification, besonders für salzarme Harne empfehlenswerth, besteht darin, dass man mit 5 Tropfen concentrirter Essigsäure ansäuert, dann $^1/_6$ Volum gesättigte Kochsalzlösung zusetzt und kocht; der beim Kochen bleibende oder erst entstehende Niederschlag ist Eiweiss (Albu-

mosen lösen sich beim Anwärmen auf). Verwechselung mit Harzsäuren wird, wie bei der früheren Probe vermieden.

d) Man säuert einige *ccm* Harn mit etwa 5 Tropfen Essigsäure an und setzt tropfenweise, indem man nach jedem Tropfen gut umschüttelt und ein wenig wartet, eine Lösung von Ferrocyankalium (1:20) zu. Ueberschuss ist sorgfältig zu vermeiden, weil der Niederschlag sich wieder löst. Sehr concentrirte Harne sind mit dem gleichen Volum Wasser zu verdünnen, weil die Salze lösend wirken. Schutz gegen Verwechselung mit Harzsäuren wie bei den früheren Proben.

Die Reaction wird noch deutlicher, wenn man in ein Kelchgläschen etwa 5 *ccm* verdünnter Essigsäure, der man 2 Tropfen Ferrocyankaliumlösung zugesetzt hat, vorsichtig mit dem Harn überschichtet; es entsteht, wie bei der HELLER'schen Probe, eine trübe Grenzschichte. — Statt Essigsäure kann man auch ein Gemisch von 100 *ccm* 10%iger Rhodankaliumlösung und 20 *ccm* Essigsäure (ZOUCHLOS) mit dem Harn überschichten (zeigt 0·005% Eiweiss an, fällt aber auch Propeptone).

Noch andere Reactionen sind empfohlen worden, die aber nicht mehr, meist weniger leisten, als die HELLER'sche und die Ferrocyankaliumprobe: Gesättigte Pikrinsäurelösung trübt eiweisshältigen Harn (GALIPPE'sche Reaction), weniger empfindlich; noch unempfindlicher ist die Reaction mit Chromsäurelösung (ROSENBACH). Dagegen werden noch minimale Spuren von Eiweiss durch Sulfosalicylsäure, durch Trichloressigsäure (RAABE), durch TANRET's Reagens (s. S. 490), durch MILLARD's Reagens angezeigt. Dieses besteht aus Phenol: 7.7, Essigsäure 27·21 und 85·53 Kalilauge, die im Liter 56 *g* KOH enthält. Die Angabe bis auf Centigramme hat einen starken Beigeschmack von Charlatanerie! Neuestens empfiehlt man auch 10%ige Asaprollösung. — Ob man einer oder der anderen Probe den Vorzug gibt, ist wohl mehr Sache der Uebung und der Vorliebe.

Für praktische Aerzte, die weniger Uebung als Fachchemiker haben, ist es besser, die HELLER'sche und noch zur Bestätigung eine der anderen vier Hauptproben anzustellen.

Man hat auch trockene Reagentien, die der Arzt an's Krankenbett mitnehmen kann, empfohlen; so die Metaphosphorsäure, die aber sehr zerfliesslich ist; das GEISSLER'sche Reagenspapier: I. mit Citronensäure getränkt, II. mit Sublimat und Jodkalium getränkt, die nach einander in die Harnprobe gebracht, bei Anwesenheit von Eiweiss, diese trüben (leichte Verwechselung mit Papierfäserchen, Peptonen und organischen Basen — nicht empfehlenswerth). Ferner PAVY's Pastillen; die weisse Pastille (Citronensäure) wird zuerst im Harn gelöst; dann Stückchen der gelben Pastille (Ferrocyannatrium): Trübung durch Eiweiss. Gleiche Theile Bernsteinsäure und Rhodankalium (ZOUCHLOS) leisten dasselbe. — Endlich FÜRBRINGER-STÜTZ'sche Kapseln; Inhalt: Sublimat, Kochsalz und Citronensäure. Man schüttet ihn in stark verdünnten Harn; Eiweiss erzeugt Trübung. Alle diese Reactionen sind nur Surrogate der früher besprochenen Proben. Am empfehlenswerthesten dürfte es sein, einige Krystalle von Sulfosalicylsäure im Harn zu lösen (Eiweisstrübung).

2. **Globulin.** Im Harn sind meist Serumalbumin und Globulin gleichzeitig vorhanden. Um sich davon zu überzeugen, setzt man zu dem schwach alkalisch gemachten und von den ausgeschiedenen Phosphaten abfiltrirten Harne das gleiche Volum kalt gesättigter, neutral reagirender Ammonsulfatlösung (oder fügt Magnesiumsulfat in Substanz zu, soviel sich bei Zimmerwärme löst). Bei Gegenwart von Globulin entsteht ein amorpher Niederschlag (zum Unterschied von dem langsamer entstehenden mikroskrystallinischen Ammoniumurat). Den vom Niederschlage abfiltrirten Harn erhitzt man; eine Trübung zeigt Serumalbumin an.

3. **Albumosen** (Propepton). Diese Zwischenproducte der Verdauung zwischen Acidalbumin und Pepton lassen sich im Harne in folgender Art nachweisen: man entfernt die Albumine, indem man den mit $^1/_6$ Volum gesättigter Kochsalzlösung und einigen Tropfen Essigsäure versetzten Harn erhitzt und heiss filtrirt. Mit dem Filtrat stellt man die „Biuretreaction“ an (S. Harnstoff S. 442). In einen anderen Theil des Filtrates trägt man gepulvertes Kochsalz bis zur Sättigung ein und setzt etwas Salzsäure zu: Trübung oder Niederschlag; eine weitere Probe versetzt man mit Essigsäure und einigen Tropfen Ferrocyankaliumlösung: Trübung, die sich in der Wärme löst, und beim Erkalten wieder erscheint; endlich fügt man zu einer kochenden Filtratportion einige Tropfen Salpetersäure: beim Erkalten entsteht eine Trübung, die beim Erwärmen verschwindet.

Albumosen fand man bei Spermatorrhöe, Osteomalacie u. s. w. S. Interne Medicin I. S. 799 „Albumosurie“.

4. **Peptone.** Die meisten Bestimmungen über Peptonurie (s. Interne Medicin I. S. 806) beziehen sich auf Pepton im älteren Sinn, worunter Deuteroalbumose = secundäre Albumose mit inbegriffen ist.

Ein directer Nachweis im Harn mittelst Biuretreaction gelingt wohl kaum. Da letzterer überdies frei von Mucin, Eiweiss und Hemialbumosen sein soll, so ist am besten, den Harn gleich in vorhinein in folgender Weise zu behandeln: Man versetzt einen halben Liter mit unzureichender Menge Bleiacetat, d. h. dass neuer Zusatz noch einen weiteren Niederschlag erzeugen könnte. Das Filtrat darf mit Essigsäure und Ferrocyankaliumlösung auch nach 5 Minuten keine Trübung geben, sonst müsste man das ganze Filtrat mit etwas mehr Bleiacetat weiter ausfällen. Bleibt die Eiweissreaction aus, so fügt man zum Filtrat $^{1}/_{10}$ Volum Salzsäure und dann so lang Phosphorwolframsäure, als diese noch eine Fällung erzeugt. Der sogleich abfiltrirte Niederschlag wird mit Wasser, dem etwa 5% Schwefelsäure zugesetzt sind, gewaschen, dann in einer Schale mit überschüssigem Barythydrat verrieben und mit ein wenig Wasser auf ein Filter gespült. Im Filtrat müsste das Pepton enthalten sein. Um es nachzuweisen, entfernt man den überschüssigen Baryt durch vorsichtigen Zusatz verdünnter Schwefelsäure, das neuerliche Filtrat macht man durch Natronlauge alkalisch, und fügt tropfenweise sehr verdünnte Kupfersulfatlösung zu. Ist Pepton vorhanden (mindestens 1‰ des Harns), so tritt Violettfärbung ein („Biuretreaction“, s. auch S. 442)

Eine ganz zuverlässige Methode, die Albumosen und Peptone im Harn quantitativ zu bestimmen, gibt es nicht. — Im Kinderharn soll nie Kühne's Pepton vorkommen (Sior).

Quantitative Bestimmung des Eiweisses.

1. Scherer's gewichtsanalytische Methode. Nachdem man sich durch Vorversuche überzeugt hat, bei welcher Verdünnung des Harnes dieser, mit Essigsäure angesäuert, im Wasserbade grobflockige Gerinnsel gibt, bringt man 50—100 *ccm* des so mit gemessenen Mengen Wasser verdünnten Harns zur Coagulation, indem man 1—2 Tropfen Essigsäure zuspritzt, gut umrührt und nochmals aufkocht. Die überstehende Flüssigkeit muss klar sein und keine Spur von Eiweiss bei der Heller'schen Probe zeigen. Man filtrirt warm auf ein gewogenes Filter, wäscht mit Wasser, Alkohol und Aether aus, und trocknet bis zum constanten Gewicht. Dann kann man noch veraschen und den Aschegehalt in Abzug bringen. (Der durchschnittliche Fehler ist 0·01%).

Will man Serumalbumin und Globulin gesondert bestimmen, so verfährt man mit einer Portion Harn nach der Scherer'schen Methode (Gesammtes Albumin); aus einer anderen Probe fällt man, nachdem man sie genau neutralisirt hat, mit dem gleichen Volum kalt gesättigter Lösung von Ammoniumsulfat das Globulin aus, wäscht auf dem Filter den Niederschlag mit der genannten Lösung; trocknet bei 110°, extrahirt dann mit kochendem Wasser, mit Alkohol und Aether, trocknet und wägt, und bestimmt wie oben den Aschengehalt, den man in Abzug bringt. Die Differenz zwischen der Menge des gesammten Eiweisses und der des Globulins gibt die Menge von Serumeiweiss an.

Man kann auch densimetrisch die Menge des Eiweisses bestimmen, indem man mit einem Aräometer, das die 4. Decimale noch genau angibt, das specifische Gewicht des Harnes vor und nach der Coagulation bestimmt. Die Dichteabnahme mit 400 multiplicirt, gibt an, wieviel Gramm Eiweiss in 100 *ccm* enthalten sind.

2. Approximative Schätzung nach Esbach. In ein mit einer empirischen Scala versehenes Reagensrohr giesst man bis zu einer bestimmten Marke U Harn, darauf bis zu einer anderen Marke R eine Lösung von 2 *g* Citronen- und 1 *g* Pikrinsäure in 100 *ccm* Wasser. Man mischt durch wiederholtes Hin- und Herwiegen des geschlossenen Rohrs, und lässt 24 Stunden stehen. Die an der Scala abgelesene Zahl gibt die Gramme Eiweiss im Liter Harn an. Eiweissreiche Harne verdünnt man vorher. Die Temperatur soll constant sein, sonst entstehen bedeutende Fehler (eine Erhöhung um je 5° gibt einen Fehler von ± 0·2—0·3%).

3. ROBERTS-STOLNIKOW-BRANDBERG'sche Methode. Sie beruht darauf, dass ein Eiweissharn, der 0·00333% Eiweiss enthält, nach 3 Minuten eine noch eben deutliche Reaction nach der HELLER'schen Ringprobe gibt. Man macht nun diese mit steigend verdünntem Harn. Tritt noch bei 10-facher Verdünnung (1 Theil Harn und 9 Theile Wasser) die Reaction nach 3 Minuten ein, so sind offenbar 10 × 0·00333 = 0·0333%, tritt sie bei 20-facher: 20 × 0·00333 = 0·067%; bei 30-facher: 30 × 0·00333 = 0·100% u. s. w. Eine berechnete Tabelle lässt die % gleich ablesen.

Fibrin erscheint bisweilen bei Blasenblutungen und Chylurie im Harn und zwar als Gerinnsel oder gelöst; im letzern Fall gesteht der Harn zu Gallerte („selbstgerinnender Harn").

Zum Nachweis der mucinähnlichen Substanz muss man den Harn mit 1—2 Volum Wasser verdünnen, bevor man Essigsäure zusetzt. Bei grösserem Gehalt an dieser Substanz entsteht ein Niederschlag, der gesammelt, in etwas alkalisch gemachtem Wasser wiederholt gelöst, und mit Essigsäure wieder gefällt wird. Liefert er beim Kochen mit Mineralsäuren eine reducirende Substanz, so gehört er zu den Mucoïden; andernfalls ist es wahrscheinlich Nucleoalbumin.

II. **Traubenzucker.** Wenn man von den minimalen Spuren des im normalen Harne enthaltenen Zuckers absieht, ist die Glykosurie immer eine krankhafte Erscheinung. (S. Interne Medicin. I. S. 396 und 801). Traubenzucker findet sich auch in kleinen Mengen im Blut und anderen thierischen Flüssigkeiten.

Der Traubenzucker (synon. Dextrose, Glucose, Glykose) ist ein Aldehydalkohol: $CH_2OH.[CH(OH)]_4.CHO$. Er krystallisirt in wasserfreien Nadeln oder mit 1 Molecül Wasser in undeutlichen, zu blumenkohlartigen Massen verwachsenen Blättchen. Dieser schmilzt bei 86° (der wasserfreie bei 146°) und geht bei weiterem Erhitzen zuerst in anhydridartige, dann in caramelartige Verbindungen über. Er ist in Wasser leicht löslich und schmeckt weniger süss als Rohrzucker. Die frisch bereitete Lösung zeigt die Erscheinung der „Birotation", d. h. sie dreht die Polarisationsebene fast doppelt so stark (nach rechts), als es die gekochte oder einige Zeit stehen gelassene thut. — Die specifische Drehung $(\alpha)_D$ solcher Lösungen, die durch längeres Stehen constant geworden, ist für wasserfreien Traubenzucker von 1—15% bei 20° C 52·52—52·9° (Mittel 52·7°), für wasserhaltigen im Mittel 47·92°; für 100%-ige Lösungen des wasserfreien 59·5°, des wasserhaltigen 53·17°. — Weniger leicht ist er in Alkohol, gar nicht in Aether löslich. — Fügt man alkoholische Kalilösung zu alkoholischer Glykoselösung, so entsteht ein amorpher Niederschlag von Kaliumglykosat, das sich beim Erwärmen unter Braunwerden zersetzt (MOORE'sche Probe).

Mit NaCl bildet er die Verbindung: $NaCl.(C_6H_{12}O_6)_2 + 1^1/_2 H_2O$; grosse farblose, sechsseitige Doppelpyramiden, die bisweilen beim Eindampfen von Diabetesharn auskrystallisiren.

Bleizuckerlösung fällt Traubenzucker nicht, wohl aber ammoniakalisch gemachter Bleiessig. Wässerige Traubenzuckerlösung mit Benzoylchlorid $C_6H_5.COCl$ und überschüssiger Natronlauge geschüttelt, bis kein Geruch nach ersterem wahrzunehmen ist, gibt Benzoësäureester der Glykose (BAUMANN'sche Reaction).

Phenylhydrazin gibt mit Traubenzucker eine in gelben, in Wasser fast unlöslichen Nadeln auskrystallisirende Verbindung von Phenylglykosazon: $C_6H_{12}O_6 + 2C_6H_5.N_2H_3 = C_{18}H_{22}N_4O_4$ (Phenylglykosazon) $+ 2\,H_2O + 2\,H$. (Schmelzpunkt 204°). s. folgende Seite. —

Traubenzucker reducirt Kupfer, Quecksilber und Wismut aus ihren Salzen in alkalischer Lösung, worauf mehrere Methoden zum Nachweis und zur Auswerthung desselben beruhen.

Traubenzucker vergährt zu Kohlensäure und Aethylalkohol; nebenher entstehen kohlenstoffreichere Alkohole (Fuselöl — besonders Amylalkohol

enthaltend), Glycerin und Bernsteinsäure; bei Gegenwart von Käse und Kreide tritt Milchsäuregährung ein; die Milchsäure kann weiter zu Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoff zerfallen.

Nachweis von Traubenzucker.

a) TROMMER'sche Probe. Man versetzt 5 *ccm* Harn in einer Eprouvette mit 1 *ccm* Natronlauge (specifisches Gewicht 1·16), dann tropfenweise unter jedesmaligem Umschütteln mit einer 10%-igen Kupfersulfatlösung (meist reichen 2—5 Tropfen hin), bis eine ganz kleine Menge blassblauen Niederschlags (Kupferhydroxyd) ungelöst bleibt; bleibt etwas mehr, so setzt man entsprechend etwas Harn zu; man erwärmt (nicht bis zum Sieden) die schön blaue oder blaugrüne Lösung; ist etwas mehr Zucker vorhanden, so scheidet sich feinpulveriges gelbes Kupferoxydulhydrat oder rothes Kupferoxydul aus. Die Probe gibt leicht zu Irrungen Anlass. Jeder normale Harn reducirt wegen seines Gehaltes an Harnsäure, Kreatinin und Ammoniumsalzen; für gewöhnlich beschränkt sich diese Reduction auf Verfärbung der Lösung zu grün bis gelb. Hat man reichlicher Lauge und Kupfersulfat zugesetzt, so kann es sogar (besonders bei stärkerem Erhitzen) zu Abscheidung von Oxydul kommen, was (abgesehen von den sich abscheidenden missfarbigen Erdphosphaten) Zucker vortäuschen kann. Anderseits können kleine Zuckermengen übersehen werden, weil Kreatinin und Ammonsalze kleine Mengen Kupferoxydul gelöst halten, so dass die Lösung klar bleibt (während nur die pulverige Ausscheidung als Zeichen des Zuckergehaltes angesehen werden darf). Ausserdem wird durch grösseren Ueberschuss von Kupfersulfat wegen Bildung von schwarzem Oxyd eine kleine Menge Oxydul ganz verdeckt. Diese Methode wird in den Händen des ungeübten Praktikers zu den gröbsten Irrthümern Anlass geben. Die Modification von WORM-MÜLLER ist umständlich und fordert ziemliche Uebung. — Besseren Dienst leistet die Probe mit FEHLING'scher Lösung, besonders nach vorheriger starker Verdünnung des Harns (bis zum specifischen Gewicht 1·005) (s. Fehling'sche Titrirmethode S. 474). Ausserdem kann nach Gebrauch von Salicylsäure (durch Zerfallsproducte des Salicyls), von Chloralhydrat und Chloroform, von Chrysophansäure und Sulfonal Reduction erfolgen.

b) BÖTTGER-ALMÉN'sche Probe. Etwa 10 *ccm* Harn werden mit 1 *ccm* NYLANDER'schem Reagens (Lösung von 4 *g* Seignettesalz in 100 Theilen Natronlauge von 10% mit 2 *g* Bismutum subnitricum bis zu möglichst vollständiger Lösung des letzteren auf dem Wasserbade digerirt) einige Minuten gekocht. Bei Gegenwart von Zucker (Harnsäure und Kreatinin reduciren nicht) wird der Harn dunkelgelb bis braun. Es setzt sich schwarzes Pulver (Wismut?) ab, oder bildet sich über den grauen Phosphaten eine feine schwarze Schichte (zeigt noch 0.5‰ Zucker an). Irrthum wäre möglich bei Anwesenheit von viel Eiweiss (dunkelbraunes Schwefelwismut), bei uroerythrinreichen Harnen, nach Gebrauch von Rheum, Senna, Terpentinöl, Salol, Antipyrin und ähnlichen Stoffen, die Glycuronsäureverbindungen liefern. Die durch Natronlauge allein ausgefällten Phosphate müssen rein weiss sein. Man mache immer zum Vergleich noch eine der folgenden Proben.

c) Phenylhydrazin-Probe. Etwa 10 *ccm* Harn werden mit etwa 2 *g* Phenylhydrazin und 2 *g* essigsaurem Natrium (oder Eisessig) in einem kochenden Wasserbad durch 1 Stunde stehen gelassen (bei kürzerer Dauer wäre Verwechselung mit Glycuronsäure möglich), dann in kaltes Wasser gestellt. Sofort oder nach einigen Stunden scheidet sich ein Haufwerk gelber Nadeln ab. Erscheint der Bodensatz amorph, so sammelt man etwas mehr von demselben auf einem Filter, extrahirt mit heissem Alkohol, setzt dem Filtrat Wasser zu und raucht den Alkohol ab. Beim Erkalten müssen bei geringer Zuckermenge wenigstens einzelne charakteristische gelbe Nadeln

unterm Mikroskop auffindbar sein (Schmelzpunkt 204°). Die Probe zeigt 0·1% Zucker an.

d) Gährungsprobe. Man füllt eine Eprouvette mit Harn, dem (durch wiederholtes Aufrühren mit Wasser und Decantiren) gereinigte Hefe zugesetzt ist, voll, schliesst mit dem Daumen und stülpt in etwas Quecksilber (als Sperrflüssigkeit) so um, dass keine Luftblasen in der Eprouvette bleiben. Bequemer sind SCHRÖTTER'sche Gaseprouvetten, die am untern, in spitzem Winkel abgebogenen Ende birnförmig erweitert sind. — Man lässt bei 25 bis 30° C 24 Stunden stehen. Ist mindestens 0·1% Zucker vorhanden, so findet man wenigstens eine etwas grössere Luftblase in der Kuppe der Eprouvette; ist mehr vorhanden, so füllt sich die letztere entsprechend mit CO_2. Um sicher zu gehen, muss eine Probe mit Wasser und Hefe allein angestellt werden, die kein Gas entwickeln darf, und eine 3. Probe mit Wasser, Hefe und etwas Zucker, die reichlich CO_2 entwickeln muss, um der Wirksamkeit der Hefe sicher zu sein. Ist der Harn nur schwach sauer, oder gar alkalisch, so muss man ihn mit etwas Weinsäure versetzen. Zum Ueberfluss kann man nach der Gährung etwas verdünnte Natronlauge (mittels gekrümmter Pipette) einführen, die dann alles Gas absorbiren muss. — Bei der geringen Menge „normalen Zuckers“ wird man keine Gasansammlung beobachten. Es ist die verlässlichste Probe, da keine andere Substanz im Harn ein positives Resultat geben kann. — Fällt die Wismutprobe sehr schwach aus, so lässt man eine Portion Harn mit Hefe stehen. Nach 24—48 Stunden macht man mit dem Filtrat wieder die Wismutprobe, fällt sie jetzt negativ aus, so ist eine Spur Zucker dagewesen; fällt sie positiv aus, so sind andere reducirende Substanzen die Ursache.

Ausserdem werden zum Nachweis noch andere Reactionen empfohlen. Alkalische Traubenzuckerlösung wird beim Erwärmen nach Zusatz verdünnter Pikrinsäurelösung tief roth (BRAUN'sche Probe). Da aber Kreatinin sich ebenso verhält, so muss dieses vorher durch Sublimatlösung ausgefällt werden (Sir G. JOHNSON). Gebrauch von Salicylsäure kann zu Täuschung Anlass geben. — Indigo-Probe: Harn mit Indigoschwefelsäure blau gefärbt und mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht, entfärbt sich beim Kochen (zu gelb), wenn Glucose vorhanden ist, weil Indigblau dadurch zu Indigweiss reducirt wird. (Nicht empfindlich und nicht charakteristisch.) — MOORE-HELLER'sche Probe: zuckerhältiger Harn mit Lauge gekocht, wird braungelb bis dunkelbraun. — Orthonitrophenylpropiolsäure gibt beim Kochen mit kohlensaurem Natron und wenig Zucker, Indigo; bei Ueberschuss von Zucker Indigweiss (BAEYER); diese Reaction gibt jeder Harn (Indoxylgehalt). — Zuckerlösung mit alkoholischer Lösung von α-Naphtol und concentrirter Schwefelsäure versetzt, wird schön violett von Furfurol, das aus Zucker durch die Säure entsteht (MOLISCH). Die Reactionen geben aber Kohlehydrate überhaupt, ausserdem Mucin und Glycuronsäure. — Zuckerharn wird mit Kali- oder Natronlauge alkalisch gemacht und mit Diazobenzolsulfosäure versetzt; in 10—15 Minuten tritt Rothfärbung ein, die später violetten Ton annimmt (PENZOLDT und FISCHER) und, verdünnt, ein Absorptionsband zwischen D und F und eines bei G zeigt (PETRI). Die meisten dieser Proben sind entbehrlich.

Quantitative Bestimmung des Zuckers.

Handelt es sich um grössere Mengen und um die gewöhnlichen Bedürfnisse der Praxis, so liefert jede der nachstehend geschilderten Methoden hinreichend befriedigende Resultate; ist dagegen der Gehalt weit unter 1%, und kommt es selbst dann auf sehr genaue Resultate an, so sind die Schwierigkeiten erhebliche, wegen des wechselnden Gehaltes an andern reducirenden Substanzen, und müssen dann meist mehrere Methoden combinirt werden. — Bei jeder derselben muss der Harn frei von Eiweiss sein oder gemacht werden; ist Chrysophansäure vorhanden, so fällt man sie vorher mit Bleiessig aus.

a) FEHLING'sche Titrirmethode. Man benöthigt eine Lösung von 34·65 *g* reinem, krystallisirtem Kupfersulfat im Liter, von der 10 *ccm* durch 50 Milligr. Traubenzucker genau reducirt werden, und eine Auflösung von 173 *g* Seignettesalz in 350 *ccm* Wasser unter Zusatz von 600 *ccm* Natronlauge (specifisches Gew. 1·12). Diese Lösung wird eine ¼ Stunde gekocht und nach dem

Erkalten auf 1 Liter mit Wasser aufgefüllt. — Der Harn muss bei einem specifischen Gewicht von etwa 1.030 genau auf das Fünffache; bei höherem specifischen Gewicht auf das 10fache verdünnt werden. — Man füllt in einen Kochkolben 10 *ccm* Kupferlösung, 10 *ccm* Seignettsalzlösung und 30 *ccm* Wasser und kocht auf. Nun lässt man den verdünnten Harn aus einer Bürette zufliessen, indem man anfänglich nach Zusatz von je 5 *ccm*, dann von je 2 und 1 *ccm* eine Minute lang kochen lässt und nachsieht, ob sich die blaue Farbe verloren hat, was die Grenze der Titration wäre. Nicht immer ist dies leicht und bei Harnen von weniger als 0·5% Zucker überhaupt unmöglich, weil sich das Kupferoxydul nicht absetzt. Bei letzterem Verhalten empfiehlt sich, etwas Chorcalcium- oder Chlormagnesiumlösung zuzusetzen; der Niederschlag des weinsauren Salzes reisst das Oxydul mit. Ist zwischen der letzten und vorletzten Ablesung eine Differenz von 2 *ccm*, dann muss man mit einer neuen Portion die Bestimmung wiederholen, wobei man die bei der vorletzten Ablesung verbrauchte Menge Harn auf einmal zufliessen lässt, dann damit tropfenweise bis zu Ende fortfährt. Den Procentgehalt erfährt man, indem man die Verdünnungszahl des Harns (5 oder 10) mit 5 multiplicirt und durch die Anzahl *ccm* des verbrauchten (verdünnten) Harnes dividirt, vorausgesetzt, dass man 10 *ccm* Kupferlösung genommen hat.

Man empfiehlt, wenn man nicht sicher ist, ob noch unreducirtes Kupfersulfat vorhanden ist, eine kleine Probe rasch durch ein Filterchen in eine Eprouvette tropfen zu lassen und mit je einem Tropfen Essigsäure und Ferrocyankaliumlösung zu versetzen. Tritt röthliche Färbung ein, so wäre mit der Titration fortzufahren. Bei zuckerarmem Harn und normalem Harnstoffgehalt wird aber beim Kochen viel Ammoniak aus letzterem entwickelt, und durch dieses etwas Oxydul gelöst, das sich sehr schnell wieder in Oxyd umwandelt, so dass man mit Blutlaugensalz immer eine Reaction erhält, wenn auch die Titrationsgrenze längst überschritten ist.

Die Soxhlet'sche Modification führt zu genaueren Resultaten; da man aber die zur Reduction nöthige Menge Titerflüssigkeit auf einmal zusetzen muss, so kann man in die Lage kommen, bis zu 10 Bestimmungen ausführen zu müssen; darum ist sie klinisch nicht zu verwerthen. — Flückiger empfiehlt, nur eine unzureichende Menge des verdünnten Harnes zuzusetzen und die Titration mit einer ½ procentigen Lösung von reinem Traubenzucker zu Ende zu führen.

Pavy empfiehlt statt Natronlauge Ammoniak zu nehmen; der Endpunkt wird durch Entfärbung angezeigt; das Kupferoxydul bleibt im Ammoniak gelöst. Diese Aenderung soll den Vortheil haben, dass durch Ammoniak nicht, wie durch Natronlauge, ein Theil des Zuckers unter Bildung von Oxalsäure, Milch- und Oxyphenylsäure zersetzt und so der reducirenden Thä igkeit entzogen wird.

Nach anderen Vorschlägen soll man das ausgeschiedene Kupferoxydul im Wasserstoffstrom reduciren und das Kupfer wägen; oder das Oxydul in Salpetersäure lösen und das Kupfer elektrolytisch bestimmen, wodurch aber die Methode ihre Einfachheit und klinische Verwendbarkeit einbüsst.

b) Knapp'sche Methode (modificirt von Worm-Müller). Man braucht dazu eine Lösung, die in 1 Liter Wasser 10 *g* reines, trockenes Quecksilbercyanid und 100 *ccm* Natronlauge (specifisches Gewicht 1·145) enthält. Man verdünnt den Harn auch, je nach dem specifischen Gewicht, so dass er 0·5—1% Zucker enthält. In einen Kochkolben bringt man 20 *ccm* der Titerflüssigkeit (die 50 Milligr. Zucker entsprechen), verdünnt mit 80 *ccm* (bei zuckerarmem Harn mit 40 *ccm*) Wasser; erhitzt zum Sieden und lässt vom Harn aus einer Bürette zuerst je 5, dann nur 2, nachher 1, dann 0·5 und zuletzt je 0·1 *ccm* zufliessen und kocht jedesmal ½ Minute auf. Anfänglich trübt sich das Gemisch, gegen Ende setzen sich das reducirte Quecksilber und die Phosphate ab, so dass die überstehende Flüssigkeit klar wird. Um sicher zu sein, dass kein Quecksilbercyanid mehr in Lösung (und damit die Operation beendet) ist, bringt man einen Tropfen auf schwedisches Filtrirpapier und hält darüber mit einem Glasstab einen Tropfen Schwefelammon; der Fleck darf sich

nicht gelb oder braun färben. — Berechnung (wenn man 20 *ccm* Quecksilberlösung genommen hat) wie bei FEHLING's Methode.

c) ROBERT'sche Gährungsmethode. Man bestimmt das specifische Gewicht des Harnes mit einem guten Aräometer, das 4 Decimalen angibt, oder mit einem Pyknometer (indem man das Gewicht des ein dünnwandiges Fläschchen genau füllenden Harnes durch das Gewicht des dieses selbe Fläschchen bei gleicher Temperatur füllenden destillirten Wassers dividirt). Dann fügt man wirksame, ausgewaschene, trockengepresste Hefe zu (s. oben S. 474) und mischt gut in einem Kolben, dessen Hals man mit einem Pfropf, in dem ein capillarausgezogenes, offenes Glasrohr eingefügt ist, schliesst und lässt 24—48 Stunden bei 20—25° C. stehen. Nach beendeter Gährung (man macht zum Beweis die Wismutprobe), filtrirt man durch ein trockenes Filter, und bestimmt wieder bei der gleichen Temperatur wie vor der Gährung, das specifische Gewicht; da eine Differenz von 0·001 je 0·23% vergohrenem Zucker entspricht, so erfährt man den %-Gehalt, indem man die Differenz der beiden specifischen Gewichte mit 0·23 multiplicirt.

Enthält der Harn unter ½ % Zucker, so bestimmt man seine Reductionsfähigkeit nach der KNAPP'schen Methode vor und nach der Gährung. Die Differenz wird auf Zucker berechnet.

d) Optische Methode. Sie beruht darauf, dass die Ebene des polarisirten Strahls beim Durchgang durch Traubenzuckerlösung, im Verhältnis des Procentgehaltes an Traubenzucker, nach rechts gedreht wird. Der Harn muss ganz klar sein und, wenn stärker gefärbt, durch Fällung mit Bleizuckerlösung vorher entfärbt werden. (Nicht durch Thierkohle, weil diese Zucker zurückhält). Zur Bestimmung der Drehung sind verschiedene Apparate (Polarimeter) vorgeschlagen worden. Alle haben gemeinsam zwei NICOL'sche Prismen, deren eines („Polarisator"), der Lichtquelle zugekehrt, das Licht polarisirt; das andere („Analysator") erkennen lässt, ob der zwischen beiden eingeschaltete Körper eine Drehung der Polarisationsebene bewirkt. Alle haben ein Rohr von verschiedener, aber genau bestimmter Länge zur Aufnahme des Harnes, das zwischen die Prismen eingelegt wird. Dazu kommen verschiedene Hilfsapparate z. B. SOLEILS „Doppelplatte" am MITSCHERLICH'schen Apparat, der „Compensator" im SOLEIL-VENTZKE'schen Saccharometer, das „Polariskop" im WILD'schen Instrument, ein kleines Spectroskop à vision directe bei FLEISCHEL'S Apparat, die alle eine scharfe Einstellung des Apparates sichern sollen. Wenn nämlich die Polarisationsebene beim Durchgang durch die Harnschicht eine Drehung erfahren hat, so ist eine Aenderung an dem für 0° eingestellten Sehfeld zu bemerken, die nach den Systemen verschieden ist, und die durch Drehung des Analysators ausgeglichen werden muss. Diese Drehung muss natürlich genau der durch den optisch activen Körper des Harns erzeugten entsprechen; die Ablesung des Drehungswinkels an einem Gradbogen gibt den Grad der Drehung an, den bei einer bestimmten Temperatur und einer gemessenen Länge der Harnschicht der optisch wirksame Körper erzeugt hat. Im MITSCHERLICH'schen Apparat verräth sich die Anwesenheit einer drehenden Substanz dadurch, dass die eine Hälfte des Sehfeldes roth, die andere blau ist; man stellt auf die „Uebergangsfarbe" (teinte de passage) Violett ein und liest die Grade ab. Beim SOLEIL-VENTZKE'schen Saccharometer stellt man zuerst auf eine empfindliche Farbe, gewöhnlich helles rosenroth, ein. Wird nun optisch activer Harn eingeschaltet, so erscheint eine Sehfeldhälfte blau, die andere rosa. Man dreht am „Compensator", bis beide Hälften die gleiche Farbe zeigen. Die Ablesung an der Skala zeigt hier direct das Gewicht des Zuckers in 100 *ccm* Harn bis auf Zehntel Gramme genau an. — Bei LAURANT's „Halbschattenapparat" (verbessert von LIPPICH), der mit monochromatischem Licht (Natriumlicht) beleuchtet wird, erscheinen beim Nullpunkt beide Sehfeldhälften gleich hell; schaltet man einen drehenden Körper ein,

so wird die eine Hälfte beschattet. Man dreht nun so lange, bis wieder gleiche Helligkeit hergestellt ist und liest am Gradbogen ab. Zeigt bei Verwendung eines Decimeterrohres noch 0·025 *g* Zucker an. — Bei FLEISCHEL's Spectro-Polarimeter, das mit einer Petroleumlampe beleuchtet wird, sind bei der Einstellung auf Null im Sehfeld zwei über einander liegende einander genau correspondirende Spectra zu sehen, die an der Grenze zwischen Gelb und Grün einen in ununterbrochener Flucht durch beide Spectren von oben nach unten verlaufenden Absorptionsstreifen zeigen. Schaltet man Zuckerharn ein, so verschieben sich die beiden Hälften des Streifens und man dreht die Kreisscheibe, bis beide wieder in einen einzigen zusammenfallen. Die ganzen Theilstriche der Scheibe zeigen 1 *g* Zucker in 100 *ccm* Harn an. Der Apparat ist bis auf 0·1 *g* empfindlich. — Im WILD'schen „Polaristrobometer", das mit Natriumlicht beleuchtet wird, sieht man das gelbe Gesichtsfeld von schwarzen Interferenzstreifen quer gestreift. Bei der Einstellung auf Null verschwinden sie (bis auf kleine Reste zu beiden Seiten des Sehfeldes); beim Einschalten drehender Substanzen treten sie auf. Genauigkeit bis 0·05% beim grossen WILD'schen Apparat.

Man berechnet nun die Menge der drehenden Substanz, nach der Formel: $p = \frac{\alpha . 100}{[\alpha]\, l}$, wo p die Gramme der Substanz, α den abgelesenen Drehungswinkel, [α] die specifische Drehung (die mittlere specifische Drehung für Traubenzucker ist + 52·6), und l die Länge des Beobachtungsrohres in Decimetern bedeutet.

Kritik der Bestimmungsmethoden. Keine der Methoden gibt ganz genaue Resultate; es liegt dies weniger in den Methoden, als in der Beschaffenheit des Harnes, der noch andere reducirende Substanzen enthält, und anderseits durch seine mehr oder minder dunkle Farbe die Resultate der optischen Methode beeinträchtigt. Der mögliche Fehler bei Anwendung der Titrirmethoden kann (obwohl selten) bis 1% betragen; je zuckerärmer der Harn ist, desto unbefriedigender das Resultat; bei Gebrauch von Mitteln endlich, die zu reichlicher Bildung von Glykuronsäureverbindungen führen, z. B. Chloralhydrat, ist das Resultat ganz werthlos. — Ein sehr genaues Resultat liefert die Gährungsmethode, wenn der Harn nicht unter 0·4% Zucker enthält. Die polarimetrische Bestimmung liefert klinisch befriedigende Resultate, wenn die Menge von linksdrehenden Substanzen, die im Harn vorkommen, nicht zu hoch steigt. Im letztern Fall kann der Fehler bis zu 2·4% betragen. Die Methode wird mehr von Aerzten geübt werden, die speciell mit Diabeteskranken viel zu thun haben; für gewöhnlich dürfte der hohe Preis der Apparate (der billigste von FLEISCHEL kostet 200 Mark) die Aerzte abschrecken. Für die Gährungsmethode ist ein Aräometer nöthig, das 4 Decimalen anzeigt; die Bestimmung mit dem Pyknometer setzt den Besitz einer kostspieligeren chemischen Wage voraus und ist umständlich. — Sehr genaue Resultate gibt die Titration nach KNAPP, vor und nach der Gährung des Harnes ausgeführt. Eine vorherige Isolirung kleiner Mengen von Zucker ist so umständlich und zeitraubend, und gibt nur bei sehr sorgfältiger fachmännischer Ausführung brauchbare Resultate, so dass sie nie klinischen Zwecken dienlich sein kann.

III. Laevulose. $CH_2 . OH . (CH . OH)_3 . CO . CH_2OH$. Wiederholt sind im Harne linksdrehende zuckerartige Stoffe beobachtet worden; in einem Fall von SEEGEN war es Laevulose. Diese darf man nur dann als vorhanden annehmen, wenn der Harn reducirt, der Grad der Rechtsdrehung aber dem Reductionsvermögen nicht entspricht, oder der Harn optisch inactiv oder gar linksdrehend ist; ausserdem muss die Abwesenheit anderer linksdrehender Substanzen (Eiweisse, Cystin, gepaarte Glykuronsäuren, β-Oxybuttersäure u. s. w.) nachgewiesen sein. — Ausser der Pentose scheint gelegentlich auch Isomaltose im Harne vorzukommen. Solcher Harn dreht rechts, reducirt, gährt aber nicht (BAISCH).

IV. Milchzucker. $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Bei sehr reichlichem Genuss von Milchzucker und bei Milchstauung tritt etwas von demselben im Harn auf. Wenn dieser die Wismutprobe gibt, die Polarisationsebene dreht und doch nicht gährt, so ist die Anwesenheit von

Milchzucker sehr wahrscheinlich. Volle Sicherheit gibt nur seine Isolirung nach F. HOFMEISTERS Methode.

V. Inosit $C_6H_{12}O_6 + 2\ H_2O$, (ein Pentaphenol), der sich in den meisten thierischen Geweben, besonders im Herzmuskel, ausserdem in unreifen Hülsenfrüchten zum Theil reichlich findet, soll nach HOPPE-SEYLER auch in jedem normalen Harne spurenweise enthalten sein; reichlicher soll er nach unmässiger Wasseraufnahme auftreten, und ist wiederholt bei Albuminurie und Diabetes gefunden worden.

Zum Nachweis fällt man mehrere Liter eiweissfreien sauern Harns (nach vorherigem Eindampfen auf ein Viertel seines Volums) mit Bleizucker, das Filtrat wird warm so lange mit Bleiessig versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht; man sammelt nach 24 Stunden denselben auf einem Filter, wäscht mit Wasser und zerlegt den in Wasser aufgeschwemmten mit Schwefelwasserstoff. Das mit den Waschwässern vereinigte eingedampfte Filtrat lässt, an einem kühlen Orte aufgestellt, Harnsäure fallen. Das neuerliche Filtrat dampft man zu Sirup ein, versetzt kochend mit 3—4 Vol. Alkohol; der Niederschlag wird rasch abgetrennt, das erkaltete Filtrat, mit Aether zur bleibenden Trübung versetzt, wird am kühlen Orte stehen gelassen. Die sich abscheidenden Inositkrystalle werden mit etwas heissem Wasser und Thierkohle gelöst, beziehungsweise entfärbt. Sie geben folgende Identifications-Reactionen: Man dampft sie mit Salpetersäure in einem Porzellanschälchen fast zur Trockene ein, übergiesst mit Ammoniak, gibt etwas Chlorcalcium zu und verdunstet vorsichtig zur Trockene; es bleibt ein rosenrother Fleck (SCHERER's Probe). — Zu etwas fast zur Trockene eingedampfter Inositlösung setzt man einen Tropfen Mercurinitratlösung zu; beim Eintrocknen entseht ein gelber Fleck, der bei vorsichtigem Erwärmen roth wird, beim Erkalten verschwindet und beim neuerlichen Erwärmen wieder roth wird (GALLOIS' Probe).

VI. **Aceton** $CH_3.CO.CH_3$ **und Acetessigsäure = Diacetsäure** $CH_2(C_2H_3O)$ COOH. Ein oder der andere oder beide Stoffe zugleich werden zuweilen bei Diabetes mellitus beobachtet, und wahrscheinlich ist das erstere aus der letzteren entstanden. Ueber das sonstige Auftreten dieser Stoffe s. „Acetonurie" I. Abth. Interne Medicin. S. 797. — Zum Nachweis im Harn kann man folgende Proben benützen:

a) LEGAL'sche Probe. Man versetzt eine halbe Eprouvette Harn mit 2—3 Tropfen einer frisch bereiteten, hellrothgefärbten Lösung von Nitroprussidnatrium und einigen Tropfen Natronlauge. Es entsteht eine purpurrothe Färbung, die wenn sie von Kreatinin herrührt (WEYL'sche Probe) auf Zusatz von 2—3 Tropfen in gelb, bei Anwesenheit von Aceton in carmoisinroth oder violett umschlägt. Wird Ammoniak statt Natronlauge genommen (LE NOBEL's Modification), so gelingt die Probe nur mit Aceton; die weinrothe Färbung verliert sich beim Erwärmen, und kehrt beim Erkalten wieder. Die Probe zeigt 0·1 Millig. Aceton an. —

b) REYNOLD-GUNNING'sche Probe: Man fällt einige Tropfen Sublimatlösung mit alkoholischer Kalilauge bis zur alkalischen Reaction, setzt dann den Harn zu und schüttelt tüchtig. Ist Aceton vorhanden, so geht etwas von dem ausgefällten Quecksilberoxyd dadurch in Lösung. Man filtrirt nun und weist dies im Filtrat mit Schwefelammonium nach (Braunfärbung). Da sich aber auch Schwefelkalium bildet, durch das etwas Quecksilbersulfid in Lösung erhalten wird, so muss man bei negativem Ausfall der Probe mit Salzsäure ansäuern, wobei etwa vorhandenes Quecksilbersulfid ausfällt (SALKOWSKI). Zeigt 0·01 Milligr. Aceton in 1 *ccm* an.

c) LIEBEN'sche Methode. Der Harn wird mit etwas Jod-Jodkaliumlösung und einigen Tropfen verdünnter Natronlauge (bis zum Verschwinden der braunen Jodfarbe) versetzt und sehr mässig erwärmt; es entsteht der charakteristische Geruch nach Jodoform, und nach Stunden setzen sich sechs-

seitige gelbe Krystallblättchen davon ab. Die Reaction ist, wie die vorige empfindlich, aber für Aceton nicht charakteristisch, da z. B. Alkohol, Aldehyd und viele seiner Derivate sie auch geben. Die GUNNING'sche Modification schreibt alkoholische Jodlösung und Ammoniak vor. Mit Alkohol entsteht dann kein Jodoform. — Zur Ausführung von REYNOLDS und LIEBENS Probe muss man den Harn (2·50 *ccm*) mit etwas Salzsäure schwach ansäuern und destilliren, und die ersten paar *ccm* des Destillates dazu verwenden. Man darf aber nicht zu stark ansäuern und nicht anhaltend destilliren, weil viele Kohlehydrate bei Destillation mit Säuren einen Körper (wahrscheinlich Aldehyd) liefern, der auch die Acetonreaction gibt. Wenn das Urindestillat eine Silbersalzlösung in der Kälte nicht reducirt, so ist der die LIEBEN'sche Reaction gebende Körper kein Aldehyd. — Aldehyde verbinden sich mit Anilin zu Diphenyldiaminen. Man schüttelt den Harn mit Anilin, filtrirt, säuert mit Schwefelsäure an und destillirt; wenn dann das Destillat doch die LIEBEN'sche Reaction gibt, so ist nicht Aldehyd, sondern ein Keton im Harn.

d) PENZOLDT'sche Probe. Orthonitrobenzaldehyd in alkalischer Lösung gibt mit Aceton Indigo. Zu einer heissbereiteten und durch darauffolgendes Abkühlen trübgewordenen wässerigen Lösung eines Tropfens des genannten Aldehyds fügt man den Harn und Natronlauge bis zur alkalischen Reaction zu. Es tritt gelbgrüne, dann blaue Färbung von entstandenem Indigo ein. Schüttelt man mit einigen Tropfen Chloroform, so erscheint dieses blau. Zeigt 1·6 Milligr. in 1 *ccm* an.

Der Prüfung auf Aceton muss die Prüfung auf Acetessigsäure vorausgehen.

Diese ist eine farblose, mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältnis mischbare Flüssigkeit, die schon beim Erhitzen mit Wasser, noch rascher mit Säuren in Aceton und Kohlensäure zerfällt, daher die Acetonreactionen gibt. Sie unterscheidet sich von ihm dadurch, dass sie mit verdünnter Eisenchloridlösung sich braun bis violettroth färbt. Die Farbe verblasst beim Sieden, was bei der gleichen Färbung, die durch Salicylsäure, Essigsäure, Rhodanwasserstoff, Phenol entsteht, nicht der Fall ist. Wegen der leichten Zersetzlichkeit dieser Säure muss man den Harn möglichst frisch untersuchen. Man versetzt eine Portion Harn mit Eisenchloridlösung, so lang ein Niederschlag (Eisenphosphat) entsteht, filtrirt ab, und setzt noch etwas vom Reagens zu; bei Anwesenheit der Säure ist das Filtrat bordeauxroth (GERHARDT'sche Probe). Eine 2. Portion des sauern Harns kocht man; nach dem Erkalten macht man dieselbe Probe. Ist die Säure vorhanden gewesen, so ist sie jetzt zersetzt und die Reaction fällt negativ aus. Eine 3. Portion, die mit Schwefelsäure angesäuert ist, schüttelt man mit alkoholfreiem Aether aus. Den Aether, der die Acetessigsäure aufgenommen hat, schüttelt man mit verdünnter Eisenchloridlösung — es muss die GERHARDT'sche Probe eintreten. Ist die Probe negativ ausgefallen, so prüft man direct auf Aceton.

Um auf Aceton bei gleichzeitiger Anwesenheit der Acetessigsäure zu prüfen, macht man den Harn schwach alkalisch, extrahirt mittels Scheidetrichter mit alkoholfreiem Aether, hebt ihn ab, schüttelt mit etwas Wasser und prüft dieses auf Aceton.

EHRLICH'sche „Diazoreaction". Da auch Aceton zu den Körpern, die diese Probe geben, gehört, soll sie hier in Kürze besprochen werden. Man mischt 250 *ccm* einer im Liter 50 *ccm* Salzsäure und 1 *g* Sulfanilsäure enthaltenden Lösung mit 5 *ccm* halbprocentiger Natriumnitritlösung. Etwa 8 *ccm* dieses Gemisches versetzt man mit dem gleichen Volum Harn und übersättigt mit Ammoniak. Normaler Harn bleibt gelb oder wird höchstens orange, und setzt manchmal rothgefärbten Phosphatniederschlag ab. In pathologischen Harnen tritt gleich Rothfärbung ein und Bildung von rothem Schaum; der Niederschlag ist grünlich. Man beobachtet die Reaction bei Fieberprocessen. Bei

Typhus, bei schweren Formen von Phthise, bei Masern soll sie fast nie fehlen; aber auch bei verschiedenen andern Krankheiten beobachtet man sie. — Tritt die Reaction bei Meningitis, Gelenksrheumatismus, Erysipel, Scharlach, Pneumonie, Diphtheritis auf, so soll dies ein Zeichen eines besonders schweren Krankheitsverlaufes sein.

VII. **β-Oxybuttersäure:** $CH_3 . CH(OH)CH_2 . COOH$. Bei schweren Diabetesformen treten so grosse Mengen Ammoniak auf, dass die bekannten Säuren zur Neutralisation nicht hinreichen. STADELMANN glaubte, die von ihm gefundene Crotonsäure bewirke dies. MINKOWSKI zeigte aber, dass diese erst durch Einwirkung der zum Ansäuern benützten Mineralsäure aus der von ihm aufgefundenen β-Oxybuttersäure entstehe. Diese und die Acetessigsäure binden vor allem die grösseren Mengen Ammonium. Sie ist ein zäher, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbarer Sirup. Sie dreht die Polarisationsebene nach links (die spec. Drehung für die freie Säure ist $[\alpha]_D = -20{\cdot}6^0$; für das Natriumsalz $= -15^0$) und stört daher die Zuckerbestimmung nach der optischen Methode. Da sie aber weder durch Bleizucker noch durch ammoniakalischen Bleiessig gefällt wird, so lässt sie sich durch diese Reagentien von Traubenzucker und Laevulose, die fällbar sind, trennen. Bei längerem Kochen mit Wasser, und besonders mit Mineralsäuren zerfällt sie in α-Crotonsäure und Wasser:

$$\underset{\text{(Oxybuttersäure)}}{CH_3 . CH(OH) . CH_2 . COOH} = \underset{\text{(α-Crotonsäure)}}{CH_3 . CH = CH . COOH} + H_2O.$$

Mit Chromsäure oxydirt liefert sie Aceton. Sie begleitet im Harn die Acetessigsäure, gibt aber mit Eisenchlorid keine Rothfärbung. Man hat ihr Auftreten auch bei Scharlach, Masern, Skorbut und bei abstinirenden Irrsinnigen beobachtet.

Wenn ein vergohrener Harn noch linksdrehend ist, so ist die Anwesenheit von Oxybuttersäure wahrscheinlich. Man dampft den vergohrnen Harn zum Sirup ein, setzt das gleiche Volum concentrirter Schwefelsäure zu und destillirt ohne Kühlung. Man kühlt dann die Eprouvette mit dem Destillat stark ab, und prüft die etwa abgeschiedenen Kryställchen auf den Schmelzpunkt (α-Crotonsäure schmilzt bei 72⁰). Haben sich keine ausgeschieden, so schüttelt man das Destillat mit Aether aus, dunstet den Aetherauszug ab, wäscht den Rückstand mit etwas kaltem Wasser und macht dann die Schmelzpunktbestimmung. Hat man einige Liter Harn verwendet, und ist der Aetherrückstand reichlicher, so löst man ihn in mässig warmem Wasser, entfärbt mit Thierkohle, neutralisirt genau mit chlorfreier Natronlauge, dampft zum Sirup und versetzt mit gesättigter Silbernitratlösung. Ist Oxybuttersäure da, so erstarrt der Sirup zu verfilzten Nadeln. Man macht die quantitative Bestimmung des Silbers ($51{\cdot}2\%$ *Ag*).

VIII. **Leucin** = α-Amidocapronsäure $CH_3 . (CH_2)_3 . CH(NH_2) . COOH$ und **Tyrosin** = p-Oxyphenyl-α-alanin: $C_6H_4(OH) . CH_2 . CH(NH_2) . COOH$. Beide Stoffe hat man besonders bei acuter Phosphorvergiftung und gelber Leberatrophie, aber auch bei schweren Typhen und Pocken gefunden. Zu ihrem Nachweis genügt es meist, etwas eiweissfreien Harn zum Sirup einzudampfen, und den schlammigen Bodensatz unter dem Mikroskope durchzumustern; das Leucin erscheint in Gestalt brauner, bisweilen deutlich radiär gestreifter Kugeln, das Tyrosin als Garben von langen, feinen Nadeln. Sollte der Befund zweifelhaft sein, so muss man beide Stoffe folgendermaassen isoliren:

Man fällt eiweissfreien Harn mit basischem Bleiacetat, entbleit das Filtrat und dampft zum dicksten Sirup ein; den Harnstoff extrahirt man daraus mit kleinen Mengen absoluten Alkohols. Den Rückstand kocht man mit schwachem ammoniakalischem Alkohol aus, filtrirt und dampft zur Krystallisation ein. Zuerst scheiden sich Tyrosinnadeln aus; in diesem Fall verdünnt man mit Wasser, fällt wieder mit Bleiessig und wiederholt die ganze Procedur. Die sich zuletzt abscheidenden Tyrosinnadeln sammelt man auf dem Filter; das Filtrat engt man weiter zur Auskrystallisation des Leucins ein.

IX. **Blut.** Der Harn kann die mehr oder weniger veränderten Blutkörperchen selbst (Hämaturie) oder den aus ihnen ausgetretenen Farbstoff (Haemoglobinurie) oder dessen Derivate (Methaemoglobin, Haematoporphyrin) enthalten. Die Blutkörperchen weist man mikroskopisch nach (S. Harnsedimente S. 492); die Farbstoffe chemisch oder spectroskopisch.

Jeder Harn, der eine durch die folgenden Proben überhaupt nachweisbare Blutmenge enthält, gibt auch immer die Eiweissreactionen, die darum immer vorher versucht werden sollen; fallen sie negativ aus, so kann man sich die Mühe des Blutnachweises ersparen.

1. HELLER'sche Probe. Man erhitzt in einer Eprouvette den mit einigen Tropfen Natronlauge versetzten Harn. Es entsteht ein blutrother Niederschlag, der bei auffallendem Licht grün schillert und aus Haematin haltenden Erdphosphaten besteht. Die überstehende Flüssigkeit erscheint in dünner Schicht grün von Haematinalkali. Hat man zu wenig oder zu viel Natronlauge zugesetzt, oder zu stark erhitzt, so ist der Niederschlag rothbraun. Die Reaction ist noch deutlich, wenn in 1 Liter Harn 1 *ccm* Blut enthalten ist. — Gallenfarbstoffe stören die Probe nicht. Chrysophansäure und der aus Santonin sich bildende Farbstoff färben wohl die ausfallenden Erdphosphate roth; beim Trocknen an der Luft werden diese aber violett und sind in Essigsäure löslich, während die haematinhaltigen nur dunkler werden, und Essigsäure wohl die Phosphate auflöst, aber die rothbraunen Flocken des Haematins ungelöst zurücklässt. — Diese Probe gestattet keine Unterscheidung der verschiedenen Farbstoffe.

Erhitzt man den blutfarbstoffhältigen Harn nach dem Ansäuern, so scheidet sich das Eiweissgerinnsel von eingeschlossenem Haematin braunroth gefärbt aus, und wird beim Trocknen fast schwarz.

2. TEICHMANN'sche Probe. Man kann den Niederschlag von Erdphosphaten oder das Eiweisscoagulum benützen, nachdem man sie auf einem Filterchen gewaschen und getrocknet hat; sollte der erstere Niederschlag zu spärlich sein, so fügt man vor Ausführung der HELLER'schen Probe etwas Chlorcalcium und Natriumphosphatlösung zu; ist er hingegen sehr reichlich und die Blutmenge klein, so laugt man ihn mit sehr verdünnter Essigsäure aus, ehe man die TEICHMANN'sche Probe macht. Bei voraussichtlich sehr kleinen Blutmengen kann man auch den Harn zuerst mit Ammoniak alkalisch machen, dann mit Tanninlösung versetzen, mit Essigsäure wieder ansäuern und zur Coagulation erwärmen (STRUVE). Eine Probe dieser nach der einen oder andern Art gewonnenen Niederschläge bringt man aufs Objectglas, fügt, nachdem sie trocken ist, ein winziges Kochsalzkörnchen zu, dann 1—2 Tropfen Eisessig und erwärmt, nachdem man ein Deckgläschen aufgelegt hat, über einer winzigen Flamme (mikrochemische Lampe) zum beginnenden Kochen des Eisessigs. Dann lässt man bei gelinderer Wärme eintrocknen und mustert das Präparat sorgfältig nach den TEICHMANN'schen Haeminkrystallen (salzsaures Haematin) durch. Diese sind braune, mikroskopische, rhomboëdrische Täfelchen, bisweilen paragraphenförmig gekrümmt (Vergl. *Microphotogramm* S. 419). Sie sind doppelbrechend. (Untersuchung mit dem Polarisationsmikroskop.) Sollte man nichts finden, so lässt man unter das Deckgläschen einen Tropfen Eisessig eintreten; kocht wieder und verfährt wie oben. Erst wenn nach diesem mehrmals wiederholten Verfahren keine Krystalle sich bilden, darf man dem negativen Resultate Vertrauen schenken.

3. Spectroskopische Methode. Sie beruht darauf, dass die Blutfarbstofflösungen beim Durchtritt des Lichtes bestimmte Strahlen absorbiren, weshalb bei der Betrachtung durch ein Prisma (Spectroskop) das sonst continuirliche Spectrum an bestimmten Stellen durch mehr oder weniger dunkle, mehr oder minder deutlich begrenzte, verschieden breite Bänder (Streifen) unterbrochen erscheint. Die spectroskopische Untersuchung gestattet eine sichere

Unterscheidung der verschiedenen Blutfarbstoffe [Vergl. *Spectraltafel* S. 418]. Das (arterielle) Oxyhaemoglobin zeigt in gehörig verdünnter Lösung zwei solche Absorptionsstreifen zwischen den Fraunhofer'schen Linien D und E. Der an D liegende (α) ist schmäler, dunkler und schärfer begrenzt; der bei E liegende (β) ist breiter, minder dunkel und weniger scharf begrenzt. In einer Schicht von 1 *ccm* sind beide noch bei einem Gehalt von 0·1‰ Oxyhaemoglobin deutlich; bei grösserer Verdünnung verschwindet erst der Streifen β. Bei steigender Concentration verschmelzen beide immer breiter werdende Streifen in ein breites Band, wodurch eine Verwechselung mit dem sauerstofffreien (venösen), sog. reducirten Haemoglobin möglich wäre. In geeigneter Verdünnung zeigt nämlich dieses ein breites, undeutlich begrenztes Band zwischen D und E, mehr nach D hin verschoben, dessen dunkelster Theil ungefähr dem lichten Zwischenraume zwischen beiden Oxyhaemoglobinstreifen entspricht. Steht der Harn eine Weile an der Luft, oder wird er mit ihr, wie dies schon bei der Verdünnung mit Wasser erfolgt, bewegt, so treten sogleich wieder die Oxyhaemoglobinstreifen auf.

Unter der Einwirkung oxydirender Substanzen z. B. Ozon, Kaliumpermanganat, Ferricyankalium entsteht aus den beiden vorgenannten Blutfarbstoffen das Methaemoglobin, über dessen Sauerstoffmenge die Ansichten noch auseinander gehen (nach Hüfner und Otto enthält es davon ebensoviel, wie das Oxyhaemoglobin), das den Sauerstoff aber jedenfalls fester gebunden enthält, als es beim Haemoglobin der Fall ist. Es kann im Harn bei Haematurie und Haemoglobinurie auftreten, vor allem bei Vergiftungen mit Kaliumchromat und Kaliumchlorat, Alkalinitriten und Amylnitrit. Da durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft der Farbstoff leicht in Oxyhaemoglobin übergeht, so kann er leicht übersehen werden (frisch gelassener Harn zu untersuchen!); anderseits sollen Verwechselungen mit Haematin möglich sein, das durch Zersetzung von Haemoglobin bei Gegenwart von Sauerstoff entsteht und bei Vergiftung mit Arsenwasserstoff im Harn beobachtet wurde. Indess liegt der Absorptionsstreifen des Haematins selbst in alkalischer Lösung zwischen C und D; die saure Lösung kann sogar 4 Streifen zeigen.

Bekanntlich spaltet sich Oxyhaemoglobin, in wässeriger Lösung auf 70° erwärmt, in Eiweiss und Haematin. Wird dieses mit concentrirter Schwefelsäure bei Luftzutritt behandelt, so entsteht das Hoppe-Seyler'sche Haematoporphyrin (nicht identisch mit dem Nencki-Sieber'schen gleichnamigen Derivat); bei Luftabschluss aber Haematolin. Beide Körper sind eisenfrei. Haematoporphyrin entsteht aber auch auf noch unbekannte Weise im Organismus nach längerem Gebrauch von Sulfonal, und tritt im Harn auf. Dieser ist meist rothbraun gefärbt. Auch normale Harne enthalten Spuren davon (Garrod), grössere Mengen bei Bleikolik und in Fällen von Magen- und Darmblutungen. Amylalkohol entzieht, besonders bei Zusatz von etwas Essigsäure, den Farbstoff dem Harn sehr gut. Fällt man diesen Auszug mit Chlorzinklösung, wäscht den Niederschlag mit Amylalkohol, starkem Alkohol und Aether und erhitzt ihn auf dem Platinblech, so entsteht ein dichter Dampf, der nach Pyrrhol riecht. Reducirt man den Zinkniederschlag mit Zink und Salzsäure, so entwickelt sich der widerliche Skatolgeruch (Zoja.) — Haematoporphyrin zeigt in Lösung von Alkalicarbonat vier Absorptionsstreifen: einen Streifen zwischen C und D (näher an D), einen zweiten breiteren zwischen D und E (näher an D), einen dritten, blassen und schmalen zwischen D und E (näher an E) und einen vierten, breiten und dunklen von b an gegen F. Ausnahmsweise tritt ein fünfter Streifen neben dem ersten, mehr gegen C hin auf. Dieses Spectrum zeigt auch neutrales Haematoporphyrin, wenn es in saurem Harn gelöst wird.

Wird die Lösung mit Salzsäure schwach sauer gemacht, so zeigen sich zwei Streifen: einer zwischen C und D, hart an D, der andere, viel breitere

zwischen D und E. Eine Verwechselung mit Oxyhaemoglobin ist nicht leicht möglich, weil die Absorptionsstreifen dieses Körpers mehr nach dem grünen Theil des Spectrums verschoben sind. — Das Spectrum des neutralen Haematoporphyrins zeigt auch vier Streifen. — Um den in jüngster Zeit so wichtig gewordenen Nachweis des Haematoporphyrins zu führen, werden 50 *ccm* Harn mit einem Gemische gleicher Volumina kaltgesättigter Barytlösung und 10%iger Chlorkaliumlösung vollständig ausgefällt. Der Niederschlag wird einigemale mit Wasser, dann einmal mit absolutem Alkohol gewaschen und noch feucht mit 6—8 Tropfen Salzsäure in einer Schale zu dünnem Brei gut verrührt, auf dem Wasserbade ganz gelinde erwärmt und durch ein trockenes Filter filtrirt. Sollte man unter 10 *ccm* Filtrat erhalten, so spült man mit etwas Alkohol nach. Der rothgefärbte Auszug zeigt das Haematoporphyrinspectrum in saurer Lösung. Macht man den Auszug mit Ammoniak alkalisch, so wird er gelblich und zeigt die vier Absorptionsstreifen der alkalischen Lösung

4. Schönbein-Almén'sche Probe. Eine Emulsion von gleichen Theilen „ozonisirten" Terpentins und frisch bereiteter Guajaktinctur (1 Theil Guajakharz auf 18—20 Theile Weingeist) wird mit dem Harn überschichtet. Ist auch nur eine Spur von Blut vorhanden, so wird die Berührungsstelle erst blaugrün, dann schön blau erscheinen; beim Umrühren wird das ganze Gemisch blau und bleibt es auch beim Erhitzen. Die Reaction beruht auf der Uebertragung des Ozons vom Terpentin, das in halbgefüllten Flaschen im Licht aufbewahrt wird, auf das Guajakharz durch Vermittelung des Haemoglobins und Bildung eines blauen Oxydationsproductes des Guajaks. Ist der Harn alkalisch, so muss er vorher mit Essigsäure angesäuert werden. — In geschickter Hand ist die Reaction sehr empfindlich. Sie ist aber nicht charakteristisch. So gibt Eiter sie auch; nur verschwindet hier die Blaufärbung beim Anwärmen. Ist die Tinctur einige Zeit an der Luft und im Licht gestanden, so tritt die Bläuung durch Eiter auch ohne Terpentinzusatz ein. Aber auch andere Körper z. B. Eisensalze geben die Reaction. Nur das negative Resultat bei geschickter Ausführung spricht dafür, dass keine Spur Blut im Harne enthalten ist.

Ueber die Bedeutung des Gehaltes an den verschiedenen Blutfarbstoffen s. Intern. Medicin I. S. 802 „Haemoglobinurie," S. 801 „Haematoporphyrinurie".

X. Melanine. Bei melanotischen Geschwülsten der Leber oder Haut wird manchmal der Harn dunkelbraun gelassen; öfter wird er es erst nach längerem Stehen. Im ersteren Fall enthält derselbe fertiges Melanin, im anderen ein Chromogen („Melanogen"), aus dem sich Melanin durch Oxydation bildet. Solche Harne werden auf Zusatz oxydirender Körper z. B. Kaliumbichromat und Schwefelsäure (Eiselt'sche Reaction) rasch dunkel und bilden ein Sediment von schwarzen amorphen Körnchen. Eisenchlorid färbt den Harn schwarz. Rein dargestellt sind diese schwarzen Farbstoffe nicht; die Constanz ihrer Zusammensetzung ist nicht nachgewiesen. Es scheinen mehrere Körper zu sein. Mörner trennte aus einem solchen Harn zwei: einen in 75%iger Essigsäure löslichen, und einen in Alkalien, nicht aber in Essigsäure löslichen (Phymatorhusin).

Man vermuthet einen genetischen Zusammenhang mit den Gallenfarbstoffen, und will in einem solchen Fall, wo beide im Harn waren, wechselnd eine Verminderung von Hydrobilirubin mit reichlichem Auftreten von Melanin, und eine Abnahme des letzteren bei gleichzeitiger Zunahme des ersteren beobachtet haben.

XI. Andere pathologische Farbstoffe. Im Harn sind noch eine Anzahl anderer pathologischer Farbstoffe gefunden worden, die man theils mit dem Blutfarbstoff, theils mit Bilirubin in Beziehung bringt, die aber nicht gehörig chemisch charakterisirt sind.

1. Uroërythrin (Heller) nennt man den Körper, der bei acuten Fieberprocessen die Urate rosenroth färbt.

Nach Riva werden die stark rosenroth gefärbten Urate nach einander mit Eiswasser, absol. Alkohol, Chloroform und Aether gewaschen, um andere Farbstoffe zu entfernen, dann in warmem Wasser gelöst und die Lösung mit Amylalkohol ausgeschüttelt, der sich kirschroth färbt. Diese Lösung zeigt bei F zwei Absorptionstreifen. — Uroërythrin wird durch Säuren schnell zerstört. Die Bildung des Farbstoffes scheint mit Leberstörungen und Verdauungsstörungen in Zusammenhang zu stehen.

2. Urorosein nennt Nencki einen Farbstoff, der im Harn (bei verschiedenen Krankheiten) auf Zusatz von Mineralsäuren entsteht und ihn röthlich färbt. Schüttelt man den Harn dann mit etwas Amylalkohol, so geht das Urorosein in diesen über. Die Lösung zeigt ein Absorptionsband zwischen D und E, näher an E. Alkali entfärbt den rothen Harn. Der Farbstoff ist sehr unbeständig. — Das farblose krystallinische Chromogen hat Rosin dargestellt.

3. Mac Munn hat bei Rheumatismus und Addison'scher Krankheit einen Farbstoff, das Urohämatin, aus dem Harn dargestellt, den er auch aus Haematin erhielt und der dem Haematoporphyrin nahe zu stehen scheint.

In einem Falle von Lepra hat Baumstark aus dem Harne zwei Farbstoffe isolirt: das Urorubrohämatin zeigt in saurer Lösung einen Absorptionsstreifen vor D (vom rothen Ende des Spectrums gerechnet) und einen breiteren, hinter D; das violette Ende des Spectrums war ausgelöscht. In alkalischer Lösung zeigt es vier Streifen: hinter D, bei E, hinter F und hinter G. Der Körper ist eisenhältig, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich; in Alkalien zu schön braunrother, dichroïtischer Flüssigkeit löslich. Der andere Körper „Urofuscohaematin", eisenfrei, in Alkalien mit brauner Farbe löslich, zeigt kein Bandspectrum. Da der Leichenbefund umfangreichere Blutungen in mehreren Organen auswies, bringt man die beiden Farbstoffe mit dem Blutfarbstoff in Beziehung.

Neusser fand in zwei Harnen einen Farbstoff, der vielleicht Haematoporphyrin war. Nach Saillet soll im normalen Harn ein dem Haematoporphyrin ähnlicher Körper „Urospectrin" genannt vorkommen, der in alkal. Lösung 4 Absorptionsstreifen zeigt, und durch Essigäther ausziehbar ist.

XII. Gallenbestandtheile. Von den wesentlichen Bestandtheilen der Galle können im Harne die Farbstoffe (Bilirubin und Biliverdin) allein oder mit den Gallensäuren erscheinen; ob das Cholesterin in den Harn übergeht, ist nicht mit Sicherheit ausgemacht. In den wenigen Fällen, wo es gefunden wurde, scheint es nicht durch die Nieren ausgeschieden, sondern in den Ableitungswegen aus Eiter entstanden zu sein. — Die Gallensäuren können auch ohne Gallenfarbstoffe im Harn erscheinen, z. B. im atrophischen Stadium der Lebercirrhose; umgekehrt bei Icterus fehlen, wie auch im Verlauf der Gelbsucht ihre Menge nicht dem Grade des Icterus entspricht.

a) Gallenfarbstoffe. Das Auftreten der Farbstoffe der Galle im Harne ist eine Theilerscheinung jenes Symptomenbildes, das man „Icterus" nennt. Ueber die diagnostische Bedeutung s. Interne Medicin I. S. 799 „Cholurie." Der icterische Harn kann von grünlichgelb und gelbbraun bis zum dunkelsten Braun alle Farbentöne zeigen; ausnahmsweise kann er grün sein. Der Schaum ist immer mehr oder weniger gelb gefärbt; ebenso sind die Kerne der zelligen Sedimentbestandtheile deutlich gelb tingirt.

Zum Nachweis im Harne dienen folgende Reactionen:

1. Gmelin'sche Reaction. Man überschichtet concentrirte Salpetersäure (specifisches Gewicht 1·25), der einige Tropfen rother Salpetersäure zugesetzt sind, in einem Kelchgläschen recht langsam mit einigen *ccm* Harn; an der Berührungsfläche tritt zuerst ein gelbrother Ring auf, der einem rothen, dann violetten und blauen, endlich einem bleibenden grünen Platz macht. Noch empfindlicher ist die Reaction, wenn man sie nach Rosenbach's Modification ausführt. Man filtrirt den Harn (besonders günstig den sedimenthaltigen unteren Antheil) durch ein kleines Filter; ist dieser vollständig abgetropft, so betupft man das Filter mittels eines Glasstabes mit einem kleinen Tropfen der oben erwähnten Salpetersäure. Es entsteht ein blassgelber Fleck, der

von farbigen Ringen in der eben erwähnten Reihenfolge (grün zu äusserst) umgeben ist.

Auf dem Umstande, dass nur die smaragdgrüne Farbe charakteristisch ist, da namentlich blauviolette und braunrothe Farbentöne auch andern Ursprungs sein können, sind die ULTZMANN'sche und MARÉCHAL-SMITH'sche Reaction gegründet. Die erstere besteht darin, dass man etwa 10 *ccm* in einer Eprouvette mit 3 *ccm* concentrirter Kalilauge versetzt und dann mit Salzsäure ansäuert; der Harn färbt sich grün. Bei der SMITH'sche Reaction überschichtet man den Harn mit Jodtinctur (1 Jod in 100 Spiritus), an der Berührungsfläche bildet sich ein grüner Ring.

Enthält der Harn nur wenig Bilirubin, so habe ich noch durch folgende Modification gute Resultate erhalten: man säuert eine Eprouvette voll Harn mit einem Tropfen Salzsäure an und schüttelt ihn mit etwa 1 *ccm* Chloroform aus; nach dem Absetzen decantirt man den Harn, bringt zu dem Chloroform eine neue Portion angesäuerten Harns, schüttelt aus und wiederholt diese Operation mehrmals, indem man so das Chloroform, das sich gelb färbt, mit dem Farbstoff anreichert. Dann giesst man das Chloroform, das durch Decantation vom Harn getrennt ist, in ein kleines Porzellanschälchen, lässt freiwillig verdunsten und dann einen Tropfen gelber Salpetersäure oder malagabrauner Jodtinctur hineingleiten.

2. HUPPERT'sche Reaction. Wenn der Harn sehr dunkel, indicanreich oder haemoglobinhältig ist, so macht man 100—200 *ccm* desselben mit Sodalösung alkalisch und tropft unter Umrühren Chlorcalciumlösung zu, so lange noch die Bildung eines Niederschlages bemerkbar ist; lässt einige Zeit absetzen, sammelt den Bilirubin-Kalkniederschlag auf dem Filter, wäscht mit Wasser aus, und bringt eine Probe davon in eine Eprouvette. Man übergiesst mit etwa 10 *ccm* Alkohol und löst den Niederschlag unter Umschütteln durch tropfenweise zugesetzte Salzsäure. Man kocht dann; die Lösung wird smaragd- oder blaugrün. Nach Verdünnung mit dem gleichen Volum Wasser kann man den grünen Farbstoff mit Chloroform ausschütteln. — HILGER streicht eine dünne Schicht des Kalkniederschlags auf eine Porzellanplatte, und ruft durch einen Tropfen Salpetersäure sehr deutliche GMELIN'sche Farbenringe hervor.

3. STOKVIS'sche Reaction. Man fällt 25 *ccm* Harn mit etwa 10 *ccm* Zinkacetatlösung (1:5), sammelt und wäscht den Niederschlag auf einem Filterchen, und löst ihn durch Auftropfen von Ammoniak. Das ammoniakalische Filtrat färbt sich beim Stehen mehr oder weniger rasch blaugrün, und zeigt das Absorptionsspectrum von HEINSIUS-CAMPBELL's Bilicyanin: einen scharfbegrenzten dunkeln Streifen zwischen C und D (nahe an C), einen zweiten minder deutlichen auf D, und einen dritten äusserst blassen Schatten in der Mitte zwischen D und E.

Zu Ende des Icterus trifft man Harne, die unzweifelhaft Gallenbestandtheile noch enthalten müssen, die aber durch gar keine der hier beschriebenen, noch durch andere empfohlene Modificationen nachweisbar sind. Wahrscheinlich ist das Bilirubin bis zu Bilifuscin oder Choletelin oxydirt. Oft stellt sich dann auch reichlich Urobilin ein.

b) Gallensäuren. Im icterischen Harne lassen sich die Gallensäuren direct sehr selten nachweisen. Man weist sie durch die PETTENKOFER'sche Reaction nach, die darauf beruht, dass Cholalsäure $C_{24}H_{40}O_5$ (oder $C_{25}H_{42}O_5$) — ein Spaltungsproduct der Glyko- und Taurocholsäure, — sowie SCHOTTEN's Fellinsäure mit concentrirter Schwefelsäure und Rohrzucker (wahrscheinlich unter Bildung von Furfurol) sich roth färben. Im icterischen Harne wird ihr directer Nachweis selten gelingen, da mehr als $^1/_2$ $^0/_0$ selten darin enthalten ist, und unter dieser Menge ihr directer Nachweis unsicher wird. Ausserdem wäre ein Irrthum mit Eiweisskörpern möglich. Man stellt darum lieber von vornherein die gallensauren Bleisalze her, mit denen man die Reaction vornimmt.

Man extrahirt nach HAMMARSTENS Vorschlag 200—300 *ccm* stark eingedampften Harns mit starkem Alkohol. Das Filtrat wird durch Verdunsten alkoholfrei gemacht, und dann nach Zusatz von etwas Ammoniak mit basischem Bleiacetat unter Umrühren so lang versetzt, als noch ein Niederschlag

entsteht. Der ausgewaschene Niederschlag, der die gallensauren Bleisalze enthalten muss, wird nach NEUKOMM's Vorgang in einem Becherglase mit etwa 50 *ccm* 96%igem Alkohol eine halbe Stunde lang auf dem kochenden Wasserbade digerirt, heiss in eine Schale filtrirt, das Filtrat stark eingedampft, mit Sodalösung bis zur alkalischen Reaction versetzt, erwärmt und neuerdings filtrirt. Mit dem nur wenige *ccm* messenden Filtrate führt man die Probe aus. Oder man dampft dasselbe zur Trockene ein, extrahirt mit absolutem Alkohol, filtrirt und setzt Aether zu. Es scheiden sich die gallensauren Alkalien aus, mit denen die Probe gemacht wird.

Diese selbst führt man so aus, dass man vom Filtrate einige Tropfen auf eine Porzellanplatte breitet, dazu aus einer Capillare einen winzigen Tropfen 2%-iger Rohrzuckerlösung treten und darauf eintrocknen lässt. Den Rückstand reibt man mit 1—2 Tropfen concentrirter Schwefelsäure (die frei von Stickstoffoxyden sein muss) ab. Es tritt kirschrote Färbung ein; bei minimalen Mengen (1 Thl Cholalsäure in 20000 Thlen Wasser) zeigt sich noch nach 15 Minuten eine rosenrothe Färbung, die wenigstens $1/2$ Stunde anhält. — Hat man die gallensauren Alkalien im Niederschlage erhalten, so reibt man sie mit 2—3 Tropfen 2%iger Zuckerlösung in einer Porzellanschale ab, und fügt unter Umrühren tropfenweise concentrirte Schwefelsäure bis zum Eintritt deutlicher Rosafärbung zu. Die blutrothe oder violettrothe Lösung verdünnt man mit etwas Wasser und untersucht das Spectrum, das zwischen D und E (nahe an E) und hart vor F Absorptionsstreifen zeigt. — Hat man zuviel Zucker zugesetzt, oder stieg beim Arbeiten die Temperatur über 60°, so verkohlt der Zucker und die Probe misslingt. Bei sorgfältiger Arbeit kann man in 100 *ccm* Harn noch 2 Milligr. Cholalsäure nachweisen. — Man kann auch 1 *ccm* obiger alkoholischer Lösung (vor Zusatz von Aether) mit 1 Tropfen Furfurollösung (1‰) und 1 *ccm* concentrirter Schwefelsäure versetzen und einkühlen: Rothfärbung (v. UDRÁNSZKY).

XIII. Fette. Ihr Auftreten im Harn wird als „Lipurie", bei chylusartigem Aussehen als „Chylurie" bezeichnet (S. Interne Med. I. S. 799 und 805). Um Fett nachzuweisen, dampft man den Harn zur Trockene, extrahirt mit warmem Aether und lässt das Filtrat zum Abdunsten des Aethers stehen. Von dem Rückstande bringt man eine Probe auf Schreibpapier, erwärmt mässig, und sieht, ob ein Fettfleck entsteht. Eine zweite Probe erhitzt man im Röhrchen und achtet darauf, ob der bekannte Akroleïngeruch bemerkbar wird. Den Fettgehalt von chylurischem Harn kann man quantitativ bestimmen, wenn man eine gemessene Menge desselben im SCHWARZ'schen Extractionsapparate mit Aether auszieht, den Aetherextract mit sehr verdünnter Kalilauge im Scheidetrichter schüttelt, trennt, mit Wasser wäscht, und in einer gewogenen Schale abdampft. Die geringen Mengen von Lecithin, die beigemischt sind, kommen nicht in Betracht.

Um dieses und das etwa vorhandene Cholesterin neben den Fetten nachzuweisen (in diesem Fall müssen einige Liter Harn in Arbeit genommen werden), verseift man den Rückstand des obigen Aetherauszuges mit alkalischer Kalilösung, wobei Lecithin in Cholin, Glycerinphosphorsäure und Stearinsäure zerfällt, und extrahirt die mit Wasser stark verdünnte Seifenlösung mit Aether. Der abgedampfte Aetherauszug lässt die charakteristischen monoklinischen, schiefrautenförmigen Krystalle zurück; diese zeigen unter dem Mikroskope, wenn man etwas verdünnte Schwefelsäure (1 SO_4H_2 auf 5 H_2O) und Jodlösung zutreten lässt, eine Färbung von violett, blaugrün und zuletzt blau. Um Lecithin nachzuweisen, wird der sorgfältig mit Wasser gewaschene Aetherauszug in einer Platinschale abgedampft, der Rückstand mit etwas Soda und Salpeter geschmolzen, die Schmelze mit Salpetersäure angesäuert, etwa vorhandene salpetrige Säure abgeraucht, und der auf 40° erkalteten Lösung die Lösung von

molybdänsaurem Ammon zugesetzt. Der gelbe Niederschlag verräth die aus dem Lecithin abgespaltene Phosphorsäure.

XIV. Cystin ist das Disulfid des Cysteïns, das sich, als Zwischenproduct des Eiweisszerfalls, im Organismus des Hundes normaler Weise findet. Das Cystin, $\begin{matrix}HOOC\\H_3C\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}NH_2\\S\end{matrix}\!-\!\!-\!\!-\!\begin{matrix}H_2N\\S\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}COOH\\CH_3\end{matrix}$, krystallisirt in farblosen, dünnen, regelmässig sechsseitigen Täfelchen. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure; löslich in Mineralsäuren, Oxalsäure, in den Alkalien (einschliesslich Ammoniak) und in den Alkalicarbonaten (nicht aber in kohlensaurem Ammon). Der Harn kann $50^0/_{00}$ Cystin gelöst halten. — Man stellt es aus Cystinsteinen dar durch Lösen in Alkalicarbonatlösung, Ausfällen mit Essigsäure und neuerliches Auflösen in Ammoniak, aus dem es bei spontanem Verdunsten sich krystallinisch ausscheidet. — Beim Kochen mit Alkalilauge liefert es unter andern unter den Zersetzungsproducten Ammoniak, Kohlensäure, Oxalsäure, Alkalisulfid und Uvitinsäure. Mit nascirendem Wasserstoff (aus Zinn und Salzsäure) behandelt übergeht es in Cysteïn. Das Cystin brennt, ohne vorher zu schmelzen, mit blaugrüner Flamme unter Entwickelung eines charakteristischen Geruchs. Cystinlösungen drehen die Polarisationsebene nach links. Specifisches Drehungsvermögen für salzsaure Lösung und Natriumlicht ist $[\alpha]_D = -205.8^0$. Da Cystin im Harn von den Diaminen „Cadaverin“ und „Putrescin“ begleitet ist, und diese in solchem Fall auch im Darminhalt gefunden werden, wo sie sonst immer fehlen, so scheinen sie und das Cystin einer eigenthümlichen, im Darm durch besondere Mikroorganismen eingeleiteten Eiweissfäulnis ihre Entstehung zu verdanken.

Man weist das Cystin im Harne direct nach, wenn er frei von Eiweiss und Schwefelwasserstoff ist; man kocht ihn dann mit etwas Natronlauge, setzt einige Tropfen Bleiacetat zu und kocht nochmal auf. Es muss, wenn Cystin vorhanden war, sich schwarzes Schwefelblei bilden. Einer Probe des nicht mit Bleilösung versetzten Harns fügt man blass gefärbte Lösung von Nitroprussidnatrium zu; es tritt Violettfärbung ein. Enthält der Harn Eiweiss, so säuert man ihn mit Essigsäure stark an; nach 24 Stunden sammelt man den Niederschlag, digerirt ihn mit Salzsäure; in Lösung geht Cystin und Calciumoxalat. Das Filtrat übersättigt man mit Ammoniumcarbonat und erschöpft den Niederschlag mit Ammoniak, das das Cystin aufnimmt und das Oxalat ungelöst lässt. Die ammoniakalische Lösung fällt man mit Essigsäure und sucht unter dem Mikroskope nach den charakteristischen sechsseitigen Tafeln. S. Interne Medicin I. S. 800 „Cystinurie.“

XV. Schwefelwasserstoff. Das Auftreten von Schwefelwasserstoff im Harne hat man „Hydrothionurie“ im weitesten Sinne genannt [über diese s. Interne Medicin I. Harn. S. 801 und Artikel „Chemische Diagnostik“ in diesem Bande]. — Es entsteht aus dem sogenannten „Neutralschwefel“ durch Einwirkung bestimmter Bakterien. Es können ihm Spuren von Methylmerkaptan bei gemischt sein.

Zum Nachweis muss man immer frisch gelassenen Harn nehmen, um sicher zu sein, dass der Schwefelwasserstoff nicht erst durch Zersetzung des gelassenen entstanden ist. Man bringt ihn in einen entsprechenden Kolben, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, verschliesst ihn mit einem Pfropf, in dessen Bohrung ein knieförmig gebogenes Rohr passt, in dessen wagrechten Theil eine mit einigen Tropfen Bleiacetat und Natronlauge befeuchtete Wiecke von Filtrirpapier eingeschoben ist. Man erwärmt auf dem Wasserbade bei 50^0. Das Papier muss sich bräunen oder schwärzen (von Schwefelblei). — Man kann auch die Menge des Schwefelwasserstoffs bestimmen, wenn man den gut schliessenden Pfropf mit zwei Bohrungen versieht, durch deren eine ein Glasrohr bis nahe an den Boden geht, das andere unterm Pfropf unmittelbar absetzt und mit einem Kaliapparat verbunden ist. Man saugt unter

Anwärmen des Kolbens etwa 1 Stunde Luft so durch, dass sie durch den Harn und dann, mit dem Schwefelwasserstoffe beladen, durch die Lauge streichen muss, in der sie den SH_2 abgibt. Man fällt dann die verdünnte Lauge mit Bleiacetat und bestimmt gewichtsanalytisch das Schwefelblei.

C. Zufällige Bestandtheile.

Der Nachweis von „zufälligen“ Bestandtheilen, die durch zufällige oder vorsätzliche Einfuhr (als Arzneimittel, Gifte u. s. w.) in den Körper gelangt sind, und ihn unverändert oder in verändertem Zustande durch die Nieren verlassen, hat mehrfache Bedeutung. Man kann sich Gewissheit verschaffen, ob die verordneten Mittel eingenommen worden sind, und kann selbst für jene den Nachweis liefern, die als solche im Harn nicht nachweisbar sind, indem man nach Penzoldt's Vorschlag ihnen kleine Mengen leicht nachweisbarer Stoffe (z. B. 0·2 Jodkalium) zusetzt. Der Uebertritt mancher Stoffe stört die Ausmittelung normaler oder pathologischer Bestandtheile, so z. B. täuscht Urochloralsäure, die nach Einnahme von Chloralhydrat im Harn auftritt, die Zuckerreaction vor; die in Folge von Saloleinnahme im Harn erscheinende Salicyl ursäure beeinträchtigt die Methoden der Phenolbestimmung u. s. w. Ferner kann der Harn zu gerichtlichen Untersuchungen dienen (Arsen bei Arsenikessern, Strychnin bei Vergiftungen). Endlich geben im Harn erscheinende Derivate oft einen werthvollen Wink über die Schicksale, die gewisse Classen (besonders organischer) Verbindungen im Körper erleiden, und damit über die Functionen des Körpers selbst z. B. das Auftreten von Reductionsproducten oder gepaarten Verbindungen. Der Aufgabe dieses Artikels entsprechend können nur einige wichtigere fremde Bestandtheile hier besprochen werden.

1. Chlorsaures Kalium [Kalium chloricum] $KClO_3$. Unter verschiedenen Arten, dieses Salz nachzuweisen, sind folgende zwei die einfachsten. a) Man kocht eine halbe Eprouvette voll Harn, dem $^1/_4$ Volum Salzsäure zugesetzt ist; der Harn wird zuerst braunroth oder braunviolett und dann blassgelb oder farblos. Die Salzsäure hat die Chlorsäure frei gemacht, die nun oxydirend, also zerstörend auf den Harnfarbstoff einwirkt (Geruch nach Chlor). b) Ist nur sehr wenig von chlorsaurem Kalium im Harn, dann säuert man ihn mit Salzsäure an, fügt frischen Jodkaliumstärkekleister zu und erwärmt mässig. Jod wird durch die Chlorsäure freigemacht und färbt die Stärke blau.

2. Jodalkalien. Einige *ccm* Harn werden mit etwa 1 *ccm* Chloroform und einigen Tropfen rauchender Salpetersäure (die NO_2 enthält) versetzt; man schliesst die Eprouvette mit dem Daumen und kehrt einigemal um, ohne stärker zu schütteln. Durch das Stickstoffdioxyd wird das J frei, durch welches das Chloroform rosenroth bis violett gefärbt wird. Oder man versetzt den Harn mit einigen Tropfen dünnen Stärkekleisters (1 Thl Stärke auf 50 Wasser) und überschichtet damit rothe Salpetersäure. Noch bei $^1/_{1000}$ % Jodkalium entsteht eine blaue Grenzschicht. — Handelt es sich um Spuren von Jodkalium, so dampft man 100—300 *ccm* Harn ein, nachdem man mit Soda alkalisch gemacht, verkohlt, extrahirt die Kohle mit etwas heissem Wasser und sucht darin das Jod nachzuweisen (der Harn darf keine organischen Jodverbindungen enthalten).

3. Bromalkalien. Man behandelt Harn mit Chloroform und Chlorwasser, wie beim Jodnachweis (2) erwähnt. Ersteres wird durch Brom gelbbraun gefärbt. Enthält der Harn unter 0·1% Br, so muss man den Harn vorher verkohlen (wie oben).

Der Nachweis von Halogenen in organischen Verbindungen gelingt erst nach Zerstörung derselben durch Verkohlung oder Glühen mit Kalisalpeter, nachdem man vorher die anorganischen Halogenverbindungen durch Silbernitrat aus dem Harn entfernt hat. — Jodoform erscheint meist als Jodalkali im Harn, bisweilen aber in organischer Bindung. — Chloroform weist man nach, indem man die ersten *ccm* des Harndestillates mit Fehling'scher Lösung oder mit ammoniakalischer Silberlösung kocht (Reduction); oder

man leitet einen durch den Harn (bei 50°) streichenden Wasserstoffstrom in eine gelind erwärmte Lösung von Naphtol in Kalilauge; es tritt vorübergehend Blaufärbung ein, wenn Chloroform da war.

4. Chloralhyrat $CCl_3 . CHO + H_2O$ verlässt innerhalb 24 Stunden den Körper durch die Nieren als Urochloralsäure. Diese ist eine mit Trichloralkohol gepaarte Glykuronsäure, und wird durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren in die beiden Paarlinge zersetzt.

Die Glykuronsäure $CHO . (CH . OH)_4 . COOH$, die man gewöhnlich aus Euxanthinsäure, einem Bestandtheile der Malerfarbe Purree oder „Jaune indien" darstellt, bildet einen in Wasser und Alkohol löslichen Sirup. Sie bildet im Organismus gepaarte Säuren z. B. Naphtol-, Terpen- und Camphol-Glykuronsäure. Während sie selbst rechtsdrehend ist, drehen die gepaarten Säuren alle die Polarisationsebene nach links. — Das Chloral wird vor der Paarung zu Trichloralkohol $C_2H_2Cl_3 . OH$ reducirt.

Die Urochloralsäure wird durch ein etwas umständliches Verfahren, auf das hier nicht eingegangen werden kann, aus dem Harne isolirt.

5. Arsen. In den schwach angesäuerten Harn leitet man Schwefelwasserstoff zur Sättigung, filtrirt nach 24 Stunden ab, laugt den immer (auch wenn kein Arsen vorhanden ist) entstandenen Niederschlag auf dem Filter mit Bromwasser aus, und untersucht diese Lösung im MARSH'schen Apparate.

6. Quecksilber. Etwa 500 *ccm* Harn werden mit 10 *ccm* Salzsäure und etwas feinzerfaserter Messingwolle bei 70° eine Stunde lang digerirt; dann wird diese mit warmem Wasser, Alkohol und Aether abgespült, getrocknet und in einem Glasrohre, das an der einen Seite geschlossen, an der andern capillar ausgezogen ist, zur schwachen Rothglut erhitzt. Das als Amalgam dem Messing anhaftende Quecksilber verdampft und wird in dem kalt gelassenen capillaren Ende sich zu grauem, thauförmigem Anfluge condensiren. Verdampft man nachher ein Körnchen Jod in dem Rohre, so färbt sich der Anflug roth (Quecksilberjodid). Noch 0·1 Milligr. nachweisbar.

7. Andere Metalle. Man oxydirt vorher etwa 1 Liter Harn mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium, und leitet in die klare Lösung reinen Schwefelwasserstoff ein. Den etwa entstandenen Niederschlag von Schwefelmetall prüft man weiter nach den bekannten analytischen Methoden. Man kann die organischen Bestandtheile auch in dem eingedampften Harne durch Glühen mit 2 Theilen Soda und 1 Theil Salpeter zerstören.

8. Salicylsäure, Salol (Salicylsäurephenylester $C_6H_4(OH).COO.C_6H_5$) gehen in den Harn zum Theil als Salicylursäure, ein der Hippursäure analoges Glykokollderivat, über; zum Theil mit Glykuronsäure gepaart. Zum Nachweis im Harn versetzt man mit einigen Tropfen neutraler Eisenchloridlösung; die über dem Eisenphosphat stehende Flüssigkeit erscheint violett. Um noch Spuren von Salicylsäure nachzuweisen, extrahirt man sie aus etwa 100 *ccm* Harn, der mit verdünnter Schwefelsäure versetzt ist, mit Alkohol-Aether im Scheidetrichter und prüft nach Verjagung des Extractionsmittels mit Eisenchlorid.

Bei Salolgebrauch erhält man dann auch die Phenolreaction. Die Trennung beider, Spaltungsproducte geschieht durch Schütteln des Alkohol-Aetherextractes mit Sodalösung, in die nur die Salicyl- bez. Salicylursäure übergeht.

9. Naphtalin $C_{10}H_8$, Naphtol $C_{10}H_7.OH$ geht zum Theil als α-Naphtylglykuronsäure, zum Theil als Dioxynaphtalin (Schwarzwerden des Harnes beim Stehen) in den Harn über. Lässt man zu einigen Tropfen Harn in die Eprouvette etwas concentrirte Schwefelsäure fliessen, so färbt sich die obenauf schwimmende Flüssigkeit dunkelgrün (α-Naphtolglykuronsäure).

10. Tannin = Anhydrid der Gallussäure. Erscheint im Harn zum Theil als Gallussäure = Trioxybenzoësäure $C_6H_2(OH)_3.COOH$. Der Harn färbt sich mit Eisenchlorid schwarzblau; mit Alkalien wird er allmälig braun.

11. Copaivabalsam. Der Harn ist linksdrehend, reducirt FEHLING'sche Lösung, nicht aber Wismutnitrat. Mit Salzsäure und einigen Tropfen Jodtinctur wird der Harn purpurroth, beim Anwärmen endlich violett. Die rothe Lösung (mit Aether ausgeschüttelt) zeigt drei Absorptionsstreifen: einen in Orange (verwaschen), einen dunkeln in Grün zwischen D und E, und einen breiten verwaschenen zwischen F und G. — Mit Salpetersäure wird die Eiweissprobe vorgetäuscht.

12. Rheum, Senna, Santonin. Bei Gebrauch der beiden ersten geht Chrysophansäure in den Harn über, der sich mit Alkalien roth färbt, und auf Säurezusatz wieder gelb wird. Nach Santoningebrauch entsteht ein noch unbekannter Körper, der die gleiche Reaction gibt. Während beim Schütteln des Harns mit Aether die Chrysophansäure in diesen übergeht und darin nachweisbar ist, gibt Santoninharn seinen Farbstoff nicht ab; dagegen lässt sich dieser aus dem alkalisch gemachten Harne mit Amylalkohol ausziehen, während von Chrysophansäure fast nichts aufgenommen wird. — Die rothe Lösung des Santoninfarbstoffs hat bei E einen Absorptionsstreifen; der Chrysophansäurefarbstoff wird durch Barytwasser ausgefällt, der Santoninfarbstoff nicht.

13. Antipyrin. Nach dessen Gebrauche wird der Harn gelbroth bis roth und zeigt blutartigen Dichroïsmus. Mit Eisenchlorid wird er braunroth; die Färbung bleibt beim Kochen, wird aber durch Säuren aufgehoben. Zur Bestätigung kocht man etwa 200 *ccm* mit Salzsäure, neutralisirt dann mit Natronlauge, und destillirt. Das Destillat färbt sich mit rauchender Salpetersäure schön grün, wenn Antipyrin vorhanden ist.

14. Antifebrin = Acetanilid. $C_6H_5NH(C_2H_3O)$. Es erscheint im Harn zum Theil als Aetherschwefelsäure, zum Theil als gepaarte Glykuronsäure des Para-amidophenols. Solcher Harn dreht links, reducirt Fehling'sche Lösung und ist reich an Urobilin. — Man kocht den Harn mit $^1/_4$ Volum Salzsäure, setzt nach dem Erkalten einige *ccm* 3%iger Phenollösung und einige Tropfen verdünnter Chromsäure (oder Eisenchloridlösung) zu. Die roth gewordene Flüssigkeit wird bei Uebersättigung mit Ammoniak prächtig blau.

15. Alkaloïde. Es kann natürlich die Frage nach dem Auftreten jeden beliebigen Alkaloïdes im Harn gestellt werden. Am häufigsten dürften aber Strychnin, Chinin und Morphin in Frage kommen. Ihre Ausmittelung kann allein hier Platz finden; wegen der andern muss auf den Art. „Alkaloïde" S. 95 dieses Bandes und auf den Artikel „Gerichtliche Chemie" S. 408 verwiesen werden.

Bevor man auf ein bestimmtes Alkaloïd prüft, muss man ausmitteln, ob überhaupt ein Alkaloïd vorhanden ist. Zu dem Zweck werden nach Umständen $^1/_2$ bis mehrere Liter Harn zu Sirup eingedampft, mit absolutem Alkohol ausgezogen, der filtrirte Auszug im Wasserbade zur Trockne abgedampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst, mit Ammoniak alkalisch gemacht, und die Lösung im Scheidetrichter wiederholt mit einem Gemische von gleichen Theilen Aether und Essigäther ausgeschüttelt. Dieser Auszug wird durch Schütteln mit etwas Wasser gewaschen und wenn er nicht stark gefärbt ist, direct destillirt und der Rückstand auf Alkaloïde geprüft. Bei stärkerer Färbung schüttelt man den Auszug mit einigen *ccm* sehr verdünnter Schwefelsäure. Diese nimmt die Alkaloïde als Sulfate auf; man trennt sie vom Aethergemisch ab, neutralisirt mit Ammoniak, schüttelt nochmal mit Aether-Alkohol aus und verdunstet. Vom Rückstand werden mehrere Proben in Uhrgläsern mit einigen Tropfen Wasser und einer Spur Salzsäure gelöst. Man fügt zu den einzelnen Proben einen Tropfen von *a*) brauner Jodjodkaliumlösung, *b*) von Tanret's Reagens (3·32 *g* Jodkalium, 1·35 *g* Sublimat, 20 *ccm* Essigsäure, alles mit Wasser auf 60 *ccm* verdünnt), *c*) von Phosphorwolfram- oder Phosphormolybdänsäure. — Trübt sich keine der Proben, so sind Alkaloïde ausgeschlossen; fällt die Probe positiv aus, namentlich wenn ein deutlicher Niederschlag entsteht, so sucht man die einzelnen Alkaloïde auf.

a) Strychnin, dessen Ausscheidung (bei nicht letaler Dosis) tagelang dauert, zieht man aus dem oben erwähnten Rückstande des Aetherauszuges mit Chloroform aus. Ist dieses verdunstet, so setzt man concentrirte Schwefelsäure und einen Splitter Kaliumbichromat zu; die Flüssigkeit wird blau und violett. Hat man von vorhinein nur auf Strychnin zu prüfen, so kann man gleich den oben erwähnten Rückstand des alkoholischen Extracts mit Chloroform ausschütteln.

b) Morphin. Der letzte Rückstand, den man zum Behufe der allgemeinen Alkaloïdprüfung erhält, wird mit Amylalkohol ausgezogen, der das Alkaloïd

aufnimmt. Handelt es sich nur um Prüfung auf letzteres, so wird der Rückstand des alkoholischen Extractes mit etwas Wasser, das mit Essigsäure angesäuert ist, ausgezogen und mit mehreren Portionen Amylalkohol von 70° Temperatur so lang ausgeschüttelt, bis die letzte zugesetzte Portion farblos erscheint. Diese Auszüge enthalten vor Allem Harnstoff, aber kein Morphin. Jetzt wird die etwas eingedampfte wässerige Flüssigkeit mit Ammoniak stark alkalisch gemacht und mit 2—3 Portionen heissen Amylalkohols ausgezogen, nach dessen Verdunsten Morphin auskrystallisirt. Zur Reinigung löst man es wieder in verdünnter Säure, behandelt mit Amylalkohol u. s. w. — Proben: Ein Krystall wird mit concentrirter Schwefelsäure gelöst und ein Körnchen Kaliumbichromat zugefügt: mahagonibraune Färbung. Einen andern Krystall löst man in concentrirter Schwefelsäure, erwärmt durch etwa 10 Minuten im Luftbad bei 150°, und fügt dann nach dem Erkalten ein Kryställchen Salpeter zu: zuerst blauviolette, dann blutrothe Färbung (Husemann). Morphin lässt sich bei Einnahme von 0·1 *g* noch sicher im Harne nachweisen.

c) Chinin. Man extrahirt Harn, nach Zusatz von Ammoniak, mit Aether im Schwarz'schen Apparat. Der abdestillirte Aether lässt das Chinin zurück. Den Rückstand löst man mit etwas schwach angesäuertem Wasser auf, und schüttelt nach Zusatz von Ammoniak nochmal mit Aether aus. Der Rückstand, nach Verjagung des letztern, wird in Wasser gelöst, und ein Theil der Lösung mit Chlorwasser und Ammoniak versetzt: smaragdgrüne Färbung („Thalleïochinreaction"); zu einer andern Probe setzt man Chlorwasser, Blutlaugensalzlösung und Ammoniak: amethystrothe Färbung. Diese Färbung bleibt oft aus.

Nach Herapath wird eine Probe des Rückstandes des Aetherauszuges auf ein Objectglas gebracht, mit einigen Tropfen eines Gemisches von 12 *g* Essigsäure, 4 *g* starkem Alkohol und 6 Tropfen verdünnter Schwefelsäure verrieben und dazu mittelst einer Glascapillare ein winziges Tröpfchen Jodtinctur gebracht. Es entsteht zimmtbraune Färbung; beim Durchmustern des Präparates unter dem Mikroskope findet man schmale, sehr dünne Täfelchen, deren Polarisationsvermögen so stark ist, dass an der Stelle, wo sich zwei derselben unter rechtem Winkel kreuzen, kein Licht durchgeht = schwefelsaures Jodchinin $4\,C_{20}H_{24}N_2O_2 . 3\,H_2SO_4 . 6\,J$ (Herapathit).

D. Harnsedimente.

Unter Harnsedimenten versteht man kleine Körperchen verschiedener Natur, die sich nach kürzerer oder längerer Zeit zu Boden senken, einen „Bodensatz" bilden. Sie sind entweder schon im gelassenen Harn vorhanden gewesen, oder sie scheiden sich aus ihm erst aus; im erstern Fall können sie sich zu sandkorngrossen Concretionen vereinigen („Harnsand", „Harngries"). Grössere Concremente, welche wegen ihrer Grösse die Nierenbecken oder die Blase nur sehr schwer oder gar nicht verlassen können, bilden die „Nieren-", bezw. „Blasen-Steine" s. S. 328.

Es kann diagnostisch wichtig sein, zu erfahren, ob und welcher Art Sedimente im Harn schon beim Entleeren aufgeschwemmt vorhanden sind; dann muss man den frisch gelassenen sogleich untersuchen, nachdem man mehrere Eprouvetten voll centrifugirt hat. — Durch das Stehen erfährt nämlich das Sediment manchmal Aenderungen. Vielleicht werden in starksauren Harnen manche Arten von Cylindern verdaut, wenigstens verschwinden sie oft schon nach wenigen Stunden; bei alkalischer Gährung werden sie gelöst, die zelligen Elemente verquellen und zerfallen, und das Uratsediment verschwindet und macht dem Phosphatsedimente Platz.

Um Sedimente, besonders wenn sie nicht reichlich sind, für die mikroskopische Untersuchung zu gewinnen, lässt man den Harn stundenlang stehen, giesst denselben von der meist noch lockern Sedimentschicht ab, giesst diese in ein Spitzglas und lässt wieder ein oder mehrere Stunden sich absetzen. Dann hebt man mit einem fein ausgezogenen Glasrohre, das man mit dem Zeigefinger verschlossen in jene Schicht des Bodensatzes, der man das Präparat entnehmen will, eingesenkt hat, unter vorsichtigem momentanem Lüften

und Schliessen des Fingers einige Tropfen heraus; lässt einen Tropfen auf einen Objectträger austreten, bedeckt mit einem Deckgläschen und untersucht bei 400—500 facher Vergrösserung.

Manchmal kann es wünschenswerth sein, die Formelemente deutlicher zu machen. Dann färbt man das Sediment mit LUGOL'scher Jodlösung, wässeriger Fuchsin- oder Methylviolettlösung, mit Methylenblau u. s. w. Es werden dann die Bakterien, die Zellkerne und Cylinder viel deutlicher.

Nach POLLACI wird der Bodensatz, nach Entfernung des überstehenden Harns, mit HAYEM'scher Fixationsflüssigkeit (1 *g* Chlornatrium, 5 *g* schwefelsaures Natrium, 0·5 *g* Sublimat in 200 *ccm* Wasser) versetzt, umgerührt und 24 Stunden stehen gelassen. Das Sediment hält sich lang. Das Präparat kann man mit wässeriger Methylenblaulösung eine Stunde lang färben. — Oder man verfährt nach EHRLICH's Färbemethode. Ein Tropfen des Sedimentes wird auf einem Deckglas eintrocknen gelassen, dann fährt man rasch ein- oder zweimal mit ihm durch die Flamme des Bunsenbrenners, lässt erkalten und bringt auf den Fleck einen Tropfen concentrirte Lösung des Färbemittels (Fuchsin, Gentianaviolett u. s. w.); nach einigen Minuten spült man es vorsichtig mit Wasser ab, und bringt das Deckglas auf den Objectträger u. s. w. — Für Herstellung von Dauerpräparaten sind verschiedene Anweisungen gegeben, Man schliesst gewöhnlich das getrocknete Präparat in eine Mischung gleicher Theile Chloroform und Canadabalsam ein.

Vor der Untersuchung hat man die Reaction des Harns zu prüfen. Man unterscheidet „organisirte" und „nichtorganisirte" Sedimente, und theilt letztere in solche des sauren und des alkalischen Harnes ein.

A. Organisirte Sedimente.

1. Leukocyten. Im normalen Harn kommen sie immer vereinzelt vor („Schleimkörperchen"); in grösserer Menge als eiteriges Secret der Schleimhaut der Harnwege oder aus Abscessen, die nach diesen durchbrechen, stammend. Durch längeres Liegen im Harne sind sie oft angequollen; oft haften sie in traubenförmigen Massen an einander. Die meist undeutlichen, 2—4 Kerne treten auf Zusatz von Essigsäure oder eines Färbemittels deutlich hervor. Bei alkalischer Gährung quellen und verfliessen sie durch Einwirkung des kohlensauren Ammoniums zu einer schleimartigen, glasigen Masse, in der man unter dem Mikroskope nur noch die Kerne erkennt; ein solches Sediment fällt beim Ausgiessen als zusammenhängende Masse heraus, wie etwa das Eiweiss beim Ausgiessen aus einem Ei. Durch Essigsäure wird diese Masse grobflockig gefällt. Eiterhältiger Harn ist stets eiweisshaltig.

Bei grösseren Mengen von Eiter kann man ihn ohne Mikroskop mit der DONNÉ'schen Probe nachweisen. Man giesst den Harn möglichst vollständig vom Sediment ab, fügt ein Stückchen Aetzkali zu und rührt um. Die Eiterkörperchen wandeln sich in eine ähnliche fadenziehende, zähe Masse, wie bei der Fäulnis um. — Durch Verkleben von Eiterzellen mit Drüsensecret entstehen auch die sog. „Tripperfäden."

2. Rothe Blutkörperchen. Können in Folge von kleinen oder grössern Haemorrhagien im ganzen Bereiche des Harnapparates sich dem Harne beimischen. Sie erhalten sich im sauern ziemlich lang, später sind sie aufgequollen kugelig, zum Theil ihres Farbstoffs beraubt (Blutschatten). In manchen Fällen sind die Ränder eingekerbt, die Zellen stechapfelförmig. Im alkalischen Harne lösen sie sich auf. Er ist, wenn er mehr als vereinzelte Blutkörperchen enthält, immer eiweisshältig. (S. Blutfarbstoff — Haematurie S. 481.).

3. Epithelzellen. Man findet *a)* abgerundet polygonale oder eirunde (gewöhnlich aus den Sammelröhren stammend), *b)* eckige, plattenförmige, mit einem deutlichen Kern versehene Pflasterepithelien aus der obern Schichte verschiedener Abschnitte der Harnwege *c)* unipolare, keulförmige und bipolare spindelförmige aus tiefern Partien der Schleimhaut verschiedener Gebiete. *d)* Derbe, windschiefgedrehte Pflasterepithelien aus der Vulva und dem vorderen Theil der Vagina. Eine genauere Differenzirung: aus welchen Antheilen des Harnapparates, ob sie der Schleimhaut im engeren Sinn, ob den LITTRÉ'schen oder COWPER'schen Drüsen angehören, ist unmöglich. Manchmal hängen

mehrere Zellen zusammen. Diagnostisch lässt sich ihr Nachweis nur sehr selten verwerthen.

4. Harncylinder. Man unterscheidet: *a*) hyaline Cylinder; sie haben einen meist parallelen und, wenn auch nur schattenartig sichtbaren, doch scharfen Contour und abgebrochene Enden; sie sind durchscheinend, bisweilen mit einzelnen Blutkörperchen oder Uratkörnchen besetzt. Sehr zarte Cylinder können durch Färbung z. B. nach Pollaci sichtbar gemacht werden. Zum Unterschied von Cylindroiden, die sich durch Gerinnung mucinartiger Substanz in den Littré'schen Drüsen bilden sollen, wird die Tinction mit alizarinsulfonsaurem Natrium empfohlen. Diese färben sich intensiv roth, die Cylinder gelb (Grosz). Verwechselung der Hyalincylinder mit Schleimfäden ist bei mangelnder Uebung möglich. Letztere haben verworrene Linien; die Enden verlieren sich unbemerkt oder erscheinen wie zerfasert. Die Hyalincylinder finden sich bei jeder Nierenerkrankung, ja man findet einzelne im centrifugirten, selbst eiweissfreien Harne. Aus diesem Befund darf man keine zu weitgehenden diagnostischen Folgerungen machen. — *b*) Wachscylinder. Sie sind derber, als die hyalinen; sind gelblich, wachsglänzend, durchscheinend, manchmal Querrisse und eine schollige Bildung zeigend. — Beide Arten werden auch als „farblose und gelbe Homogen-Cylinder" zusammengefasst. Der Streit über die Entstehung beider: ob sie aus umgewandeltem fibrinösem oder albuminösem Transsudat bestehen; ob sie durch Verschmelzung von Epithelzellen (was wenigstens für Wachscylinder wahrscheinlich ist) entstanden sind, ist noch immer unentschieden. — Die Wachscylinder scheinen nur bei länger bestehenden Nierenleiden vorzukommen. — *c*) granulirte Cylinder. Sie haben ein mehr oder weniger feinkörniges Aussehen, wodurch sie viel deutlicher, als die hyalinen Cylinder sind; es gibt zwischen beiden Uebergangsformen. Sie kommen den Nierenaffectionen zu. — *d*) Epithelcylinder sind Schläuche von ausgestossenem Epithelbelag der Nierencanälchen; manchmal steckt als Axe ein hyaliner Cylinder in dem Schlauch, der stellenweise sichtbar wird (besonders deutlich bei Färbung mit Ehrlich'schem Eosin-Haematoxylin- oder Dreisäuregemisch, E. Ullmann). — Sie deuten auf desquamativen Vorgang bei Nephritis. — *e*) Blutcylinder sind Ausgüsse der Nierencanälchen, durch Blutgerinnsel gebildet. Die Blutkörperchen können mehr oder minder zerstört sein. Bisweilen erscheinen sie als dunkelbraune granulirte Cylinder. Sie deuten auf haemorrhagische Nephritis. — Nur in weiterem Sinne wären die wurstförmigen Conglomerate von harnsaurem Ammon, die nicht selten bei Niereninfarct beobachtet werden, hier noch zu erwähnen.

5) Mikroorganismen werden in jedem normalen Harne reichlich entleert. Sofern es nicht pathogene Formen sind, haben sie keine diagnostische Bedeutung. Aber selbst „Staphylococcen" sind im normalen Harne gefunden worden; die „Tuberkelbacillen" sind für Tuberculose der Harnorgane nicht beweisend, da sie bei allgemeiner Tuberculose in den Harn übergehen können, und die „Diplococcen" haben für die Entstehung der Cystitis nicht jene Bedeutung, wie man anfänglich annahm. — Auf die Untersuchungsmethoden kann hier nicht näher eingegangen werden. — Durch Färbung mit Fuchsin oder Methylviolett kann man alle Mikrococcen deutlicher sichtbar machen. — In sauren, einige Zeit stehenden Harnen, besonders bei Diabetes, treten Hefepilze im Harn auf.

6. Sonst findet man manchmal Detritus und Partikel von Krebsgewebe der Blase; Krebszellen (unregelmässig, Vacuolenräume zeigend), Entozoën z. B. Distoma haematobium mit Haematurie vergesellschaftet. Filaria sanguinis von Chylurie begleitet — beide in den Tropen acquirirt u. s. w. Endlich nicht selten die bekannten Formen der Spermatozoën.

B. Nicht organisirte Sedimente.

a) des sauren Harnes.

1. Harnsäure. Makroskopische, von mitgerissenem Harnfarbstoff rothbraun gefärbte Krystalle der verschiedensten Form. Die Grundform ist die rhombische Tafel; durch Abstumpfen der spitzen Ecken entsteht die seltenere sechsseitige Tafel; durch Abrunden der beiden stumpfen Winkel die „Wetzsteinform"; durch massigere Entwicklung mit Abrundung der stumpfen Ecken die „Tonnenform"; meist scheiden sich Rosetten von sich durchdringenden Wetzsteinformen aus. Einzelne von den letztern können sehr lang gestreckt, spiessig aussehen (oft mit Nierenblutung vergesellschaftet). Ausser an der Farbe, die sonst kein krystallisirtes Harnsediment zeigt, erkennt man die Harnsäure daran, dass sich das Sediment bei blossem Erwärmen nicht löst, wohl aber wenn es mit Natronlauge erwärmt wird. Aus dieser Lösung krystallisiren auf dem Objectträger bei Zusatz von etwas Essigsäure sehr regelmässige und farblose Harnsäurekrystalle. (Bestätigung durch die Murexidprobe S. 450).

Sehr selten trifft man längliche sechsseitige Tafeln oder Wetzsteinformen, die sich in Salzsäure und Ammoniak lösen. Sie bestehen aus Xanthin. (Bestätigung durch die „Xanthinprobe" s. S. 454.).

2. Saure Alkaliurate. Amorphe, oft moosartig gruppirte, feine Körnchen; das Sediment sieht in toto lehmgelb, ziegelroth („Sedimentum lateritium"), rosafarb (besonders bei Fiebern) oder rothbraun aus. Es scheidet sich aus concentrirtem Harne beim Abkühlen ab. Durch gelindes Erwärmen löst es sich. Auf Zusatz von einem Tropfen Salz- oder Essigsäure zum Präparate scheiden sich nach einiger Zeit regelmässige, mikroskopische Harnsäurekryställchen massenhaft aus. — In Schleimfäden eingebettete feinkörnige Urate können granulirte Cylinder nachahmen.

3. Calciumoxalat. Sehr kleine (selbst unter dem Mikroskop oft nur als viereckige Punkte erscheinende) Quadratoctaëder („Briefcouvertform"), seltener kurze pyramidal abgeschlossene Säulen, bisweilen ovale, dicke Scheiben mit centraler beiderseitiger Delle („sphäroïde" Form), von der Seite angesehen biscuitförmig („Sanduhrform"). Das Sediment ist löslich in Mineralsäuren, nicht in Essigsäure. Durch primäres Alkaliphosphat wird ziemlich viel gelöst gehalten; bei Uebergang dieses in secundäres (beim Stehen) scheidet sich ein Theil des Calciumoxalates ab.

4. Seltene Sedimente sind: Cystin; regelmässige sechsseitige Tafeln, in Salzsäure und Ammoniak löslich. Zum Unterschied von Xanthin gibt das Sediment mit Bleioxyd und Natronlauge gekocht, schwarzes Schwefelblei. (S. Cystinreactionen S. 487). Tyrosin bildet grünlich braune Körnchen von strahligem Gefüge; in starker Salzsäure und in Ammoniak löslich, und aus letzterer Lösung auf Zusatz von Essigsäure in Garben oder Büscheln von Nadeln sich ausscheidend. Mit Millon's Reagens gekocht gibt das Sediment eine intensiv rothe Färbung. Tyrosin haltende Harne geben meist auch Gallenfarbreaction. (S. auch S. Tyrosin 480). — Hippursäure: Meist kurze, farblose Säulen oder Nadeln. Löslich in heissem Wasser; beim Erkalten sich wieder ausscheidend; unlöslich in Säuren, löslich in reinen und kohlensauren Alkalien. — Haematoïdin (Bilirubin), theils in amorphen gelben Schollen, oder orangegelben rhombischen Täfelchen auftretend. — Fett; stark lichtbrechende, dunkel contourirte Kügelchen, in Aether löslich. — Calciumsulfat: farblose Prismen und Tafeln, bisweilen zu Drusen verwachsen. In Ammoniak und Essigsäure unlöslich, in Mineralsäuren schwer löslich. Aeusserst selten.

b) des neutralen und alkalischen Harnes.

In alkalischem Harn kann sich Fett, die organisirten Elemente, im neutralen auch Calciumoxalat vorfinden; starke Alkalescenz bringt sie zum Schwinden oder verändert manche zur Unkenntlichkeit. Dem alkalischen Harne eigenthümliche Sedimente bestehen aus:

1. Ammoniumurat: braungelbe bis dunkelbraune Kugeln (meist Doppelkugeln, bisweilen Kugelaggregate), oft mit stachelartigen Prismen („Stechapfelform") oder mit gewundenen Fortsätzen besetzt (Zahnwurzeln,

Spinnen u. s. w. nachahmend). In Essigsäure löslich; nach einiger Zeit schiessen aus der Lösung regelmässige Harnsäurekrystalle an.

2. Erdphosphaten. $Ca_3(PO_4)_2$ und $Mg_3(PO_4)_2$: amorphe, mikroskopische Körnchen oder Schollen; durch Farblosigkeit und gröberes Korn von Uraten des sauern Harnes unterschieden; überdies beim Erwärmen des Harnes unlöslich, in Essigsäure leicht löslich.

3. Ammonium-Magnesium-Phosphat („Tripelphosphat"): $Mg(NH_4)PO_4 + 6\ H_2O$; erst bei Zersetzung des Harnstoffs in reichlicher Menge auftretend, meist schon mit freiem Auge als glitzernde Punkte erkennbar. Unter dem Mikroskop sieht man glashelle, prismatische Krystalle („Sargdeckelform") mit den mannigfachsten Combinationsformen. In Essigsäure leicht löslich.

4. Seltene Sedimente sind: Krystallisirtes Calciumphosphat $CaHPO_4 + 2\ H_2O$; farblose, keilförmige, bisweilen gekrümmte, oft zu concentrischen Drusen verwachsene Krystalle; in verdünnten Säuren (Essigsäure) löslich. Findet sich meist in schwachalkalischen Harnen.

Krystallinisches neutrales Magnesiumphosphat $Mg_3(PO_4)_2 + 22\ H_2O$, stark lichtbrechende, farblose, länglichrhombische Tafeln; in Essigsäure löslich; sehr selten.

Calciumcarbonat. Amorphe Körner, oder winzige hantelförmige Garben; in Essigsäure unter Aufbrausen löslich. Dieses normale Sediment des Harnes der Pflanzenfresser tritt im Menschenharn nur ausnahmsweise auf.

Indigoblau: Blaue Plättchen oder sternförmig vereinigte, meist gewundene Nadeln, die durch Zersetzung der Indoxylglykuronsäure entstehen.

Das sogenannte „Kyesteïn" ist eine schillernde Haut, die sich auf der Oberfläche des Harnes aus Erdphosphaten. Tripelphosphaten und Mikroorganismen bildet und die man als charakteristisch für den Harn Schwangerer hielt.

Bei einiger Uebung erkennt man schon an dem mikroskopischen Bilde die einzelnen Sedimente. Man kann mit der chemischen Untersuchung nachhelfen:

a) Das in etwas Harn aufgeschwemmte Sediment löst sich bei mässigem Anwärmen auf: Alkaliurate;

b) es löst sich nicht auf: alle übrigen Bestandtheile;

- *α*) mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt löst sich das Sediment auf: Erdphosphate (amorph), und krystallisirtes Calcium- und Magnesium-Phosphat, Calciumcarbonat (amorph, unter Blasenbildung löslich), Tripelphosphat (grosskrystallinisch); Ammoniumurat (kryptokrystallinisch, langsam mit nachfolgender Ausscheidung von Harnsäure).
- *β*) Das Sediment wird durch Essigsäure nicht gelöst. Man setzt einen Tropfen Salzsäure zu:
  - *αα*) das Sediment wird gelöst: Calciumoxalat (Briefcouvertform); Cystin (sechsseitige Tafeln); Tyrosin (Garben); Calciumsulfat (schwer löslich).
  - *ββ*) Das Sediment wird nicht gelöst: Harnsäure und Hippursäure (Krystallformen).

K. B. HOFMANN.

Harnstoffverbindungen. Der Harnstoff verbindet sich durch directe Addition sowohl mit Säuren und Basen, als auch mit Salzen. Das Harnstoffnitrat, $CO(NH_2)_2 . HNO_3$, ist in Wasser leicht löslich, in Salpetersäure fast unlöslich; Harnstoffoxalat, $2CO(NH_2)_2 . C_2H_2O_4 + 2\ H_2O$, ist in kaltem Wasser wenig löslich. Die Bildung dieser beiden Salze wird zum qualitativen Nachweis von Harnstoff benützt, indem man die Harnstofflösung mit concentrirter Salpetersäure oder Oxalsäure versetzt. — Der salpetersaure Quecksilberoxydharnstoff dient zur quantitativen Bestimmung von Harnstoff nach der Methode von LIEBIG (s. Harnuntersuchung).

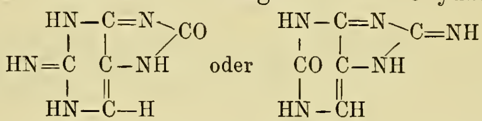
Harnstoff ist einer der reactionsfähigsten Körper, daher zahlreiche Verbindungen und Derivate desselben bekannt sind. Medicinisches Interesse haben vor allem folgende Harnstoffderivate:

Sulfocarbamid, Sulfoharnstoff, Schwefelharnstoff, Thioharnstoff $CS(NH_2)_2$, ist dem sulfocyansauren Ammonium isomer, entsteht beim Erhitzen des letzteren auf 180° durch Umlagerung, analog wie cyansaures Ammonium beim Abdampfen in das isomere Carbamid übergeht:

$$\underset{\text{Cyansaures Ammonium}}{OCN(NH_4)} = \underset{\text{Carbamid (Harnstoff).}}{CO{<}^{NH_2}_{NH_2}}\;;\qquad \underset{\text{Sulfocyansaures Ammonium}}{SCN(NH_4)} = \underset{\text{Sulfocarbamid.}}{CS{<}^{NH_2}_{NH_2}}$$

Es krystallisirt in freien farblosen Nadeln oder in dicken rhombischen Prismen, leicht löslich in Wasser und Weingeist, schwer in Aether, von bitterem Geschmack und neutraler Reaction. Mit Wasser auf 140° erhitzt, geht es wieder in Rhodanammonium über. Es bildet mit 1 Aeq. der Säuren Salze und bildet, wie der Harnstoff, zusammengesetzte Sulfoharnstoffe.

Guanidin ist Imidoharnstoff, CH_5N_3 oder $C\begin{cases}NH_2\\=NH\\NH_2\end{cases}$, wurde im Jahre 1861 zuerst von A. Strecker bei Gelegenheit der Oxydation des Guanins:



mittelst Salzsäure und Kaliumchlorats erhalten. Es entsteht auch in kleiner Menge bei der Oxydation von Eiweiss. Es ist insofern wichtig, als es der Grundkörper des Kreatins ist. Seine bequemste synthetische Darstellungsmethode beruht auf dem Erhitzen von Rhodanammonium $CNSH \,.\, NH_3$ auf 180°—190°, wobei aus diesem zunächst Thioharnstoff $SC{<}^{NH_2}_{NH_2}$ entsteht, wovon durch weitere Umwandlung zwei Molecüle unter Abgabe von einem Molecül Schwefelwasserstoff rhodanwasserstoffsaures Guanidin bilden:

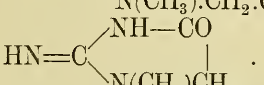
$$2\;{}^{H_2N}_{H_2N}{>}CS = {}^{H_2N}_{H_2N}{>}C(NH)\,.\,CNSH + H_2S.$$

Das Guanidin, eine zerfliessliche Krystallmasse, ist eine kräftige einsäurige Base, absorbirt an der Luft CO_2 und bildet ein schwer lösliches Nitrat, $CN_3H_5.NO_3H$. — Unter den Alkylguanidinen verdient das Methylguanidin Erwähnung, da es sich aus Kreatin beim Kochen mit Wasser und Quecksilberoxyd bildet, während der Essigsäureerst zur Oxalsäure oxydirt wird.

Methylguanidin, $C_2H_7N_3$, gehört zu den Ptomaïnen und findet sich in den Culturen von Cholerabacillen sowie im faulen Fleische. Es bildet eine farblose zerfliessliche krystallinische Masse von stark alkalischer Reaction und ist stark giftig (wirkt narkotisch). — Methylguanidinessigsäure ist Kreatin.

Kreatin $C_4H_9N_3O_2$ und **Kreatinin**, $C_4H_7N_3O$.

Kreatin ist seiner chemischen Constitution nach Methylguanidinessigsäure, $HN{=}C{<}^{NH_2}_{N(CH_3).CH_2.C{=}O.OH}$ und Kreatinin ist das innere Anhydrid davon,



Kreatin ist in den Muskeln aller Säugethiere, Vögel, Amphibien und Fische enthalten; es ist ein wichtiger Bestandtheil des käuflichen Fleischextractes, dessen körnige Beschaffenheit es veranlasst. Man kann es aus Fleischextract nach dessen Ausfällung mit Bleiessig und Eindampfen des mit Schwefelwasserstoff entbleiten Filtrates zum Sirup durch Krystallisirenlassen gewinnen. Synthetisirt wurde es aus Cyanamid und Sarkosin.

Kreatin wurde 1834 von Chevreul in der Fleischbrühe entdeckt, 1847 von Liebig genauer untersucht, 1869 von J. Volhard synthetisirt.

Das Kreatin krystallisirt mit 1 Molecül H_2O in rhombischen Säulen, löst sich erst in 75 Theilen kalten Wassers, ziemlich leicht in kochendem,

in Alkohol fast gar nicht. Es reagirt neutral, schmeckt schwach bitter; bildet mit 1 Aequivalent der Säuren krystallinische Salze. Beim Kochen mit Barytwasser zerfällt es in Harnstoff und Sarkosin:

$$HN{=}C\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown NCH_3{-}CH_2.CO_2H\end{matrix} + H_2O = CO\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2\end{matrix} + \begin{matrix} N{<}^{H}_{CH_3} \\ | \\ CH_2{-}CO_2H\end{matrix}$$

Beim Erwärmen mit Säuren geht es unter intramolecularer Abspaltung von Wasser über in die stärkste Base des Thierkörpers, in:

Kreatinin, welches farblose neutrale Prismen bildet und in Wasser und Alkohol viel leichter löslich ist als Kreatin. Kreatinin ist ein constanter Bestandtheil des menschlichen Harns (0·6 bis 1·3 *g* enthält der 24-stündige Harn), aus welchem es in Form des Chlorzinkdoppelsalzes sich isoliren lässt. In sehr geringer Menge ist es auch im Rinderblute und in der Milch enthalten. Mit Säuren bildet es gut krystallisirende Salze.

Es wird gewöhnlich durch Erhitzen von Kreatin mit verdünnten Mineralsäuren dargestellt. Beim Erwärmen mit Basen geht es unter Wasseraufnahme wieder in Kreatin über.

Zusammengesetzte Harnstoffe.

Wenn die Wasserstoffatome der Amidgruppen im Harnstoff durch Alkohol- oder Säureradicale ersetzt werden, entstehen die zusammengesetzten Harnstoffe. Die mit Alkoholradicalen erhaltenen Derivate werden als alkalische Harnstoffe bezeichnet, die der Säureradicale mit 1 Molecül Harnstoff als Ureïde, mit 2 Molecül Harnstoff als Diureïde.

Alkylirte Harnstoffe sind viele bekannt; sie verhalten sich wie Harnstoffe. Z. B. Aethylharnstoff, $CO{<}^{NH.C_2H_5}_{NH_2}$, bildet sich nach Schmiedeberg in geringer Menge im Harne nach Verabreichung von kohlensaurem Aethylamin. — Methylharnstoff, $CO{<}^{NH.CH_3}_{NH_2}$, wird aus Methylcarbimid und Ammoniak erhalten und bildet Prismen vom Schmelzpunkt 102°, leicht löslich in Wasser und Weingeist. — Dimethylharnstoff hat folgende Constitution: $CO{<}^{NH.CH_3}_{NH.CH_3}$.

Ureïde sind eine ganze Anzahl bekannt z. B. Acetylharnstoff, $CO{<}^{NH.C_2H_3O}_{NH_2}$, aus Harnstoff und dem einwerthigen Rest der Essigsäure, dem Acetyl zusammengesetzt.

Allophansäure (Carboxylharnstoff), $CO{<}^{NH_2.COOH}_{NH_2}$, Verbindung des Harnstoffs mit dem einwerthigen Kohlensäureradical COOH.

Das Amid der Allophansäure $CO{<}^{NH.CONH_2}_{NH_2}$ ist das **Biuret**, welches beim Erhitzen von Harnstoff auf 150—160° erhalten wird. Es bildet farblose Krystalle, in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich. Seine Bildung dient zum Nachweis von Pepton im Harn (s. Harnuntersuchung S. 471).

Allantursäure, Glyoxylharnstoff, $CO\begin{matrix}\diagup NH.CO \\ | \\ \diagdown NH.CH(OH)\end{matrix}$, entsteht beim Erhitzen von Allantoïn mit Säuren, wobei dasselbe in Allantursäure und Harnstoff zerfällt.

Glykolylharnstoff oder **Hydantoïn**, $CO{<}^{NH.CO}_{NH.CH_2}{>}$, entsteht aus Allantoïn oder Alloxansäure beim Erhitzen mit Jodwasserstoff. Krystallisirt aus heissem Wasser und Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 216°. Gibt beim Kochen mit Barytwasser Hydantoïnsäure, $CO{<}^{NH_2}_{NH.CH_2.COOH}$.

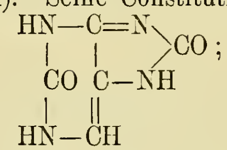
Oxalylharnstoff oder **Parabansäure**, $CO{<}^{NH.CO}_{NH.CO}{>}$, entsteht bei der Oxydation von Harnsäure oder Alloxan mit Salpetersäure, bildet farblose Nadeln oder monokline Säulen, löslich in Wasser, zerfällt beim Kochen mit Alkalien in Oxalsäure und Wasser. Durch verdünnte Alkalien wird er unter Aufnahme von H_2O in **Oxalursäure**, $CO{<}^{NH_2}_{NH.CO.COOH}$, übergeführt (s. S. 453). — Mesoxalylharnstoff ist Alloxan (siehe weiterhin). —

Tatronylharnstoff oder **Dialursäure**, $CO<{NH.CO \atop NH.CO}>CH(OH)$, das Ureïd der Tartronsäure, entsteht aus Alloxan beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure. Bildet Nadeln oder Prismen von stark saurer Reaction.

Malonylharnstoff oder **Barbitursäure**, $CO<{NH.CO \atop NH.CO}>CH_2$, entsteht durch Reduction der Dialursäure, auch direct durch Erhitzen von Malonsäure und Harnstoff mit Phosphoroxychlorid auf 100°. Krystallisirt aus heissem Wasser mit 2 H_2O in grossen Prismen. Wird durch Alkalien beim Kochen wieder in Malonsäure und Harnstoff zerlegt.

Diureïde sind ebenfalls mehrere bekannt, so das Xanthin und Hypoxanthin mit ihren Derivaten und die Harnsäure mit dem Carnin.

Xanthin, $C_5H_4N_4O_2$, ist neben anderen ähnlich constituirten, der Harnsäure nahestehenden basischen Körpern (Xanthinkörper, Xanthinbasen, Nucleïnbasen) erst in neuerer Zeit als wichtiger Bestandtheil vieler thierischer Zellkerne erkannt worden. Es findet sich in geringer Menge im Harn (einige seltene Harnsteine bestehen fast hauptsächlich daraus, s. „Xanthinsteine" unter „Concremente") und in zellenreichen Geweben, wo es aus dem Nucleïn der Zellkerne stammt. Man findet es im Fleischextract (auch im Theeextract ist es enthalten). Seine Constitution ist folgende:

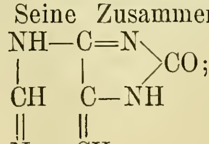


es entsteht aus Harnsäure durch Reduction mit Natriumamalgan und aus Guanin durch Einwirkung von salpetriger Säure. Es stellt rein ein weisses amorphes Pulver dar, in Wasser kaum, wohl aber in Säuren und Alkalien löslich. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt Silbernitrat einen gelatinösen Niederschlag von Xanthinsilber: $C_5H_2Ag_2N_4O_2 + H_2O$, der zur Isolirung dieses Körpers dient. Es gibt auch eine dieser Silberverbindung entsprechende Bleiverbindung; wird dieselbe mit Jodmethyl erhitzt, so entsteht das Theobromin, welches Dimethylxanthin ist; es kommt in den Cacaobohnen und in Spuren im Harn vor (als sog. Paraxanthin). Ein anderes Dimethylxanthin ist das aus den Theeblättern isolirte isomere Theophyllin; beide Dimethylxanthine werden durch nochmalige Methylirung in Coffeïn oder Theïn = Trimethylxanthin übergeführt. Diese beiden mehrfach substituirten Methylxanthine werden nach der Einführung in den thierischen Organismus zum Theil als Monomethylxanthin durch den Harn ausgeschieden. — Ueber den Nachweis des Xanthins vergl. Harnuntersuchung. S. 454.

Methylxanthin oder Heteroxanthin, $C_5H_6N_4O_2$, kommt in Spuren im Harn vor und bildet ein weisses, in heissem Wasser lösliches Pulver.

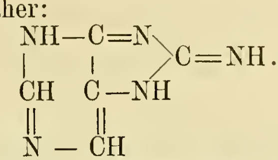
Guanin ist Imidoxanthin, $C_5H_4N_4O(NH)$, d. h. Xanthin, in welchem ein Sauerstoffatom durch die zweiwerthige Gruppe NH ersetzt ist. Es findet sich im Guano, in den Muskeln, im Pankreas, in der Leber, Milz, Lunge, Retina, als Calciumverbindung in den Schuppen und Schwimmblasen vieler Fische, in den Excrementen der Schnecken, Spinnen, Skorpionen und in vielen Pflanzen, namentlich den jungen Sprossen. Entsteht auch aus Hefe durch Einwirkung von Säuren oder durch Fäulnis. Bildet ein weisses, amorphes, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver, das sich mit Säuren und mit Basen verbindet. Zerfällt durch Oxydation in Guanidin und Parabansäure. Durch salpetrige Säure geht es in Xanthin über.

Im thierischen Organismus ist das Xanthin fast stets von dem **Sarkin** oder **Hypoxanthin** begleitet. Seine Zusammensetzung ist $C_5N_4H_4O$, seine Constitution

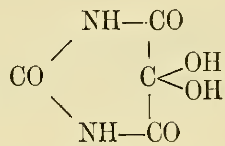


es wird ebenfalls aus ammoniakalischer Lösung durch Silbernitrat gefällt; vom Xanthin unterscheidet es sich aber durch die Schwerlöslichkeit seines salzsauren Salzes.

Neben dem Hypoxanthin ist in kleiner Menge vorhanden das Adenin, $C_5N_5H_5$, ein Polymeres der Blausäure; es ist als ein Imidohypoxanthin zu betrachten, denn durch salpetrige Säure wird es in Hypoxanthin übergeführt; seine Constitution ist daher:



Gefunden wurde Adenin im Pankreas, Milz, Presshefe, Theeextract; es löst sich leicht in Mineralsäuren, in Kali und Ammoniak. Vom Hypoxanthin unterscheidet es sich durch sein schwerlösliches pikrinsaures Salz. — Besondere charakteristische Farbenreactionen für das Adenin konnten bis jetzt nicht gefunden werden.

Alloxan, Mesoxalylharnstoff,  $+ 3\ H_2O$, entsteht durch gemässigte Oxydation von Harnsäure oder Xanthin mit Salpetersäure, Chlor oder Brom. In Wasser leicht löslich, in grossen, glänzenden Prismen krystallisirend. Bei weiterer Oxydation wird daraus unter Bildung eines Moleküls CO_2 Parabansäure, d. i. Oxalylharnstoff. Alloxan färbt die Haut nach einiger Zeit purpurroth und verleiht ihr einen unangenehmen Geruch.

Carnin oder Dimethylharnsäure, $C_7H_8N_4O_3 . H_2O$, findet sich bis zu 1 % im Fleischextract. Bildet eine krystallinische weisse Masse, unlöslich in Weingeist und Aether, leicht löslich in heissen Wasser, schwer in kaltem. Die Lösung reagirt neutral. Wird eine heisse Lösung mit gesättigtem Chloroder Bromwasser behandelt, so spaltet sich Chlor- bzw. Brommethyl und Kohlensäure ab und es bildet sich bromwasserstoffsaures Hypoxanthin (Sarkin). Auch beim Behandeln mit Salpetersäure wird Sarkin gebildet. Wird Carnin mit wenig Chlorwasser und einer Spur Salpetersäure erwärmt und nachdem keine Gasblasen mehr auftreten, eingedampft, der Rückstand aber unter einer Glocke Ammoniakdämpfen ausgesetzt, so tritt eine dunkelrothe Färbung ein. Diese Reaction ist für Carnin charakteristisch. Eine besondere physiologische Wirkung besitzt das Carnin nicht.

Carbaminsäure, das erste Amid der Kohlensäure, $H_2N—CO—OH$, ist in freiem Zustande nicht existenzfähig. Von den Salzen entsteht das Ammonsalz durch directe Vereinigung von trockener Kohlensäure und trockenem Ammoniakgas $H_2N—CO—O.NH_4$. Bemerkenswerth ist das Auftreten der Carbaminsäure im Harn in Form des (in Wasser löslichen) Kalksalzes nach Kalkdarreichung; solcher Harn trübt sich rasch beim Stehen, sofort beim Kochen, durch Abscheidung von kohlensaurem Kalk, weil die Carbaminsäure dabei durch Wasseraufnahme in kohlensaures Salz übergeht.

Sulfocarbaminsäure, Thiocarbaminsäure, $CS<^{OH}_{NH_2}$, ist in freiem Zustande nicht bekannt. Ihre Ester, die Xanthogenamide entstehen durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Xanthogensäureester als krystallinische, unbeständige Körper. — Isomer mit denselben sind die Thiourethane, die Ester der Carbaminthiosäure, $CO<^{NH_2}_{SH}$, krystallinische, schwer lösliche unbeständige Substanzen.

Wichtiger sind die Ester der Carbaminsäure oder die Urethane. Das Aethylurethan (Urethan schlechtweg), $H_2N.CO—O.C_2H_5$, wasserlöslich,

wurde als Hypnoticum gebraucht. Wird technisch hergestellt durch Erhitzen von Harnstoff mit Alkohol. Im Organismus wird es zu Harnstoff. — Methylurethan (Urethylan), $CO<^{NH_2}_{OCH_3}$, bildet leicht lösliche Tafeln vom Schmelzpunkt 52°. — Amylurethane, $CO<^{NH_2}_{OC_5H_{11}}$, sind 2 bekannt, von denen eines bei 60° und eines bei 66° schmilzt. — Aethylidenurethan, $CH_3.CH(NH.CO.OC_2H_5)_2$, entsteht beim Auflösen von Aethylurethan in Aldehyd bei Zusatz von wenig Wasser und Salzsäure unter starker Erwärmung. Bildet atlasglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 126°, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem, in Alkohol und Aether.

Von Carbaminsäurederivaten sind ferner unter den neu eingeführten Arzneimitteln zu erwähnen:

Das **Euphorin**, welches nichts anderes als Phenylurethan ist $CO<^{O.C_2H_5}_{NH-C_6H_5}$; es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht löslich, leicht in Alkohol und in Aether; Schmelzpunkt 49—50° C. Man gibt es als Antipyreticum, Antirheumaticum und Analgeticum zu 1·0—1·5 *g* tägl. in Oblaten oder Wein.

Das **Neurodin** ist Acetyl-paraoxyphenylurethan, $C_6H_4<^{OCO.CH_3}_{NH.CO.OC_2H_5}$. In Wasser sehr schwer löslich, Schmelzpunkt 87° C; von v. MERING als Antineuralgicum in Dosen zu 1·0 bis 1·5 empfohlen.

Das **Thermodin** ist Acetyl-para-Aethoxyphenylurethan; es unterscheidet sich vom Neurodin dadurch, dass auch das zweite H-Atom der NH_2-gruppe noch substituirt ist und zwar durch die Acetylgruppe; an der Parastelle der Phenylgruppe befindet sich die Aethoxylgruppe. Seine Constitution ist daher:

$C_6H_4<^{O.C_2H_5}_{N<^{CO.O.C_2H_5}_{CO\,CH_3}}$. Schmelzpunkt 86°—88° C. In Wasser ist es fast unlöslich. Seine Löslichkeit und Resorption wird durch Milchsäure vermittelt. Es wird am besten während der Magenverdauung gereicht. v. MERING empfiehlt es als Antipyreticum für Erwachsene zu 0·5—0·7 *g*, für Kinder 0·2—0·3 *g*.

H. DRESER.

Hydrazine. Als Hydrazine bezeichnet man nach E. FISCHER eine Reihe eigenthümlicher, meist flüssiger, den Aminen sehr ähnlicher Basen, welche zwei Atome Stickstoff im Molecül enthalten und sich von dem von TH. CURTIUS entdeckten „Diamid“ oder „Hydrazin“ $NH_2.NH_2$ ableiten. Die organischen Abkömmlinge dieses Diamids, welche ein Wasserstoffatom oder mehrere durch Kohlenwasserstoffreste vertreten enthalten, sind schon viel länger bekannt als das Diamid selbst.

Die aliphatischen Abkömmlinge des Diamids sind schwieriger zugänglich und daher auch weniger untersucht als die äusserst wichtigen aromatischen Hydrazine. Sie sind von E. FISCHER entdeckt, welcher sie aus den Nitrosoaminen durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure erhielt:

$$(C_2H_5)_2NNO + 2H_2 = (C_2H_5)_2NNH_2 + H_2O.$$

Die secundären Hydrazine $(C_nH_{2n+1})_2NNH_2$, sind ammoniakalisch riechende, stark basische, in Wasser leicht lösliche und hygroskopische Flüssigkeiten.

Nach der eben angeführten Bildungsweise lassen sich primäre Hydrazine nicht darstellen, da Nitrosoderivate primärer Amine nicht existiren. Zu ihrer Darstellung geht man von einfach oder zweifach alkylirten Harnstoffen, z. B. $CO<^{NHCH_3}_{NH_2}$ oder $CO<^{NHCH_3}_{NHCH_3}$, aus; durch Einwirkung von salpetriger Säure liefern diese Harnstoffe Nitrosoverbindungen, wie z. B. $CO<^{N(NO)CH_3}_{NHCH_3}$, welche bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig in Hydrazinharnstoffe

$CO<^{N(NH_2)CH_3}_{NHCH_3}$ übergehen; aus letzteren erhält man durch Spaltung mit rauchender Salzsäure die primären Hydrazine:

$$CO<^{N(NH_2)CH_3}_{NHCH_3} + H_2O = NH_2NHCH_3 + NH_2CH_3 + CO_2.$$

Die primären Hydrazine sind ebenfalls ammoniakalisch riechende, in Wasser leicht lösliche und sehr hygroskopische Flüssigkeiten. An feuchter Luft bilden sie dicke Nebel; sie wirken stark ätzend und zerstören Kork und Kautschuk in kurzer Zeit. FEHLING'sche Lösung reduciren sie schon in der Kälte.

Methylhydrazin, CH_3NHNH_2, siedet bei 87°; Dimethylhydrazin, $(CH_3)_2NNH_2$, bei 63° und besitzt bei 11° das specifische Gewicht 0·801.

Aethylhydrazin, $C_2H_5NHNH_2$, siedet unter 709 *mm* Druck bei 99·5°, Diaethylhydrazin $(C_2H_5)_2NNH_2$, bei 96—99°.

Bedeutend wichtiger und eingehender untersucht als die eben beschriebenen aliphatischen Hydrazine, sind die aromatischen Hydrazine. Sie sind ebenfalls Derivate des Diamids und stehen in naher Beziehung zu den Diazokörpern:

$C_6H_5N:N.O.NO_2$	$C_6H_5NHNH_2.HNO_3$
salpetersaures Diazobenzol.	salpetersaures Phenylhydrazin.

Denkt man sich im Diamid $NH_2—NH_2$ die Wasserstoffatome gegen Kohlenwasserstoffreste R ausgetauscht, so gelangt man zu folgenden Möglichkeiten:

$$1)\ R.NHNH_2 \qquad 2)\ {}^{R}_{R_I}>NNH_2 \qquad 3)\ RNH\,NHR_I$$

$$4)\ {}^{R}_{R_I}>N—NHR_{II} \qquad 5)\ {}^{R}_{R_I}>N—N<^{R_{III}}_{R_{IV}}.$$

Unter diesen Derivaten des Diamids pflegt man als aromatische Hydrazine nur diejenigen zu bezeichnen, welche die aromatischen Kohlenwasserstoffreste unsymmetrisch vertheilt enthalten (Formel 1) und 2)).

Den Typus 3) bilden die aromatischen Hydrazoverbindungen und Verbindungen von Typus 4) und 5) sind bis jetzt noch nicht bekannt.

Sowohl die primären (Formel 1)), wie auch die secundären (Formel 2)) Hydrazine stellt man aus den entsprechend constituirten Aminen dar, indem man ein an Stickstoff gebundenes Wasserstoffatom durch die Amidogruppe ersetzt. Dies wird in beiden Fällen durch Einwirkung von salpetriger Säure und darauf folgende Reduction möglich.

Da die primären aromatischen Amine durch salpetrige Säure diazotirt werden, so benützt man mithin im ersten Falle die Diazoverbindungen als Zwischenproducte.

Im zweiten Fall — bei der Umwandlung secundärer Amine in Hydrazine — benützt man als Zwischenproducte die Nitrosoamine.

Die aromatischen Hydrazine sind farblose Verbindungen, theils bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, theils krystallinisch; sie besitzen schwacharomatischen Geruch, sind in Wasser etwas löslich, fast unlöslich in concentrirten Alkalien, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Die primären aromatischen Hydrazine sind ausgeprägt einsäurige Basen, welche mit Mineralsäuren und einigen organischen Säuren beständige und gut krystallisirende Verbindungen geben. Auch die secundären aromatischen Hydrazine sind einsäurige Basen, deren Salze indessen durch Wasser theilweise zersetzt werden.

Während man die Salzbildung mit Säuren wohl sicher der Amidogruppe zuschreiben darf, ist andrerseits das Wasserstoffatom der Imidgruppe in den primären Hydrazinen durch Alkalimetalle ersetztbar. Das Natriumphenylhydrazin $(C_6H_5)NaN—NH_2$ bildet eine gelbrothe durchsichtige Masse, welche unter trockenem Aether oder Benzol zerrieben werden kann, an der Luft schnell Feuchtigkeit anzieht, mit Wasser sofort in Phenylhydrazin und Natron-

hydrat zerfällt und mit Alkylhalogenen unsymmetrische Alkylderivate des Phenylhydrazins, wie $(C_6H_5)(C_2H_5)N—NH_2$ bildet.

Sehr empfindlich sind die Hydrazine gegen Oxydationsmittel, infolge ihrer leichten Oxydirbarkeit werden sie zu stark reducirenden Agentien; Phenylhydrazin reducirt FEHLING'sche Lösung schon in der Kälte. Secundäre Hydrazine reduciren dieselbe dagegen erst in der Wärme. Gegen Reductionsmittel sind die Hydrazine sehr beständig.

Phenylhydrazin, $C_6H_5NHNH_2$, ist — frisch destillirt — ein fast farbloses Oel, das in der Kälte in tafelförmigen, glasglänzenden Krystallen erstarrt. Es siedet unter 750 *mm* Druck bei 241°—242°, indem es eine geringe Zersetzung unter Entwickelung von Ammoniak erleidet; im Vacuum destillirt es völlig unzersetzt, ist mit Wasserdämpfen etwas schwerer als Anilin, flüchtig, färbt sich an der Luft leicht braun und besitzt das specifische Gewicht 1·097 bei 23°. Es löst sich wenig in Wasser, bildet damit ein bei + 24·1° schmelzendes, krystallinisches Hydrat $2C_6H_8N_2.H_2O$, löst sich fast gar nicht in concentrirter Kalilauge, aber sehr leicht in den wässerigen Lösungen gewisser Alkalisalze, wie sulfin- und sulfonsauren Salzen, Seifen u. s. f. Seit einigen Jahren wird es technisch aus diazotirtem Anilin hergestellt und in grossen Mengen für die Darstellung des Antipyrins verwendet. Innerlich eingenommen wirkt das Phenylhydrazin als starkes Gift; auch erzeugt es bei Berührung mit der Haut unangenehme Entzündungen. Von den Salzen wird das Chlorhydrat $C_6H_5NHNH_2.HCl$ zuweilen benutzt, es bildet farblose, seidenglänzende Blättchen, ist in heissem Wasser leicht, in kaltem etwas schwerer löslich, in rauchender Salzsäure fast unlöslich, aus heissem Alkohol krystallisirbar, bei vorsichtigem Erhitzen sublimirbar.

Tolylhydrazine $CH_3C_6H_4NHNH_2$. Orthotolylhydrazin schmilzt bei 59°, m-Tolylhydrazin ist flüssig, p-Tolylhydrazin schmilzt bei 61° und siedet unter geringer Zersetzung bei 240°—244°.

Diphenylhydrazin $(C_6H_5)_2NNH_2$ bildet farblose Tafeln, schmilzt bei 34·5°, ist bei gewöhnlichem Druck nur theilweise unzersetzt flüchtig, siedet bei 40—50 *mm* gegen 220° und ist in Aether und Alkohol leicht, in Wasser sehr schwer löslich. Mit Zuckerarten bildet es schwer lösliche, schön krystallisirende Hydrazine.

Diejenigen Hydrazine, welche eine nicht substituirte Amidgruppe enthalten, reagiren sehr leicht auf Carbonylverbindungen im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5NHNH_2 + {>}CO = H_2O + C_6H_5NHN{=}C{<}\;;$$

Die so entstandenen Verbindungen werden **Hydrazone** genannt. Sie sind meist gut krystallisirt und eignen sich daher zur Erkennung von Aldehyden und Ketonen. Mit Diketonen, Zuckerarten etc. gibt Phenylhydrazin Osazone z. B.

$$\begin{matrix} CH_3—CO \\ | \\ CH_3—CO \end{matrix} + 2C_6H_5NHNH_2 = \begin{matrix} CH_3—C{=}N—NHC_6H_5 \\ | \\ CH_3—C{=}N—NHC_6H_5 \end{matrix}$$

Diacetyl — Diacetylhydrazon oder Diacetylosazon.

Mit Acetessigester entsteht Phenylmethylpyrazolon und daraus durch Methylirung Anitipyrin. Es reagirt auch mit Lactonen.

Lävulinsäurehydrazon $C_6H_5N_2H{=}C{<}^{CH_3}_{CH_2}{>}CH_2COOH$ bildet farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 108°; es geht leicht in ein Anhydrid über, welches unter dem Namen **Antithermin** als Fiebermittel vorgeschlagen ist.

Diejenigen Säurederivate der Hydrazine, welche den Hydrazinrest an Stelle der Säurehydroxylgruppe eingeführt enthalten, wie

$$CH_3CO.NHNHC_6H_5 \text{ oder } \begin{matrix} NH_2 \\ | \\ CH_3CO—N_2C_6H_5 \end{matrix}$$

werden **Hydrazide** genannt. Verbindungen dagegen, welche durch Austausch eines an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatomes gegen den Hydrazinrest entstehen, wie: $C_6H_5NHNH.CH_2COOH$ oder $\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{C_6H_5-NCH_2}\!\!-\!COOH$, bezeichnet man als **Hydrazidosäuren.**

Die ersteren entstehen durch Einwirkung von Hydrazinen auf Säurehydrate, Säureanhydride, Säurechloride etc., und zwar bildet bei dieser Reaction die Amidgruppe des Hydrazins den Angriffspunkt der Acylirung (symmetrisch constituirte Hydrazide) z. B.

$$C_6H_5NHNH_2 + OHCOCH_3 = H_2O + C_6H_5NHNHCOCH_3.$$

Unsymmetrisch constituirte Hydrazide mit einem Säureradical erhält man aus dem symmetrischen Acetphenylhydrazid, wenn man dieses weiter acylirt und aus dem so entstandenen Diacylderivat durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren einen Säurerest wieder abspaltet.

Manche Säuren reagiren mit Phenylhydrazin so leicht, dass sie schon in wässeriger Lösung beim Erwärmen mit essigsaurem Phenylhydrazin die Hydrazide abscheiden. Dies gilt namentlich von den mit Sauerstoff stark beladenen Säuren der Zuckergruppe, für deren Isolirung dieses Verhalten sehr wichtig ist.

Symmetrisch constituirte Hydrazidosäuren sind durch Reduction der Hydrazone von Aldehydsäuren beziehungsweise Ketonsäuren:

$$C_6H_5NH.N:CHCOOH + 2H = C_6H_5NH_2NHCH_2COOH,$$

und in Form ihrer Nitrile, welche sich zu Säuren verseifen lassen, durch Umsetzung von Hydrazinen mit Cyanhydrinen:

$$CH_3CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{CN} + NH_2NHC_6H_5 = H_2O + CH_3CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{NHNHC_6H_5}{CN}$$

oder durch Anlagerung von Blausäure an Hydrazone:

$$C_6H_5NHN:CHCH_3 + HCN = C_6H_5NHNH(CN)CH_3$$

erhalten werden. AD. KREUTZ.

Indol und Derivate. In naher Beziehung zur Indigogruppe steht eine Reihe von Körpern, die sich vom **Indol** als Stammsubstanz ableiten. A. v. BAYER war es, der durch seine mustergültigen Arbeiten auf dem Gebiete der Indolgruppe die Erkenntnis derselben und ihre Beziehung zum Indigo klar legte. Die wichtigsten Glieder der Indolgruppe sind:

$$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{NH}>CH; \quad C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)}{NH}>CH$$

Indol Indoxyl

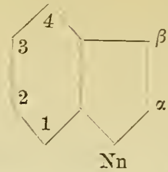
$$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{NH}>CO; \quad C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(OH}{NH}>CO; \quad C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{N}>C(OH)$$

Oxindol Dioxindol Isatin.

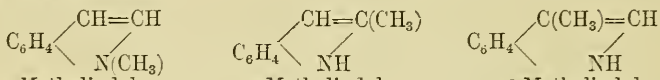
Alle Indolkörper enthalten eine aus 4 C-Atomen (von denen 2 dem Benzolkern angehören) und einem N-Atom bestehende geschlossene Kette, wie solche auch im Pyrrol enthalten ist, und kann das Indol daher als Benzopyrrol bezeichnet werden. Dementsprechend zeigen Indol und namentlich die beständigeren Methylindole die meisten Reactionen des Pyrrols.

Das **Indol** C_8H_7N, im Jahre 1868 durch v. BAYER entdeckt, entsteht durch Destillation von Oxindol mit Zinkstaub. Es wird ferner gebildet bei der Pankreasfäulnis von Eiweiss, beim Schmelzen von Eiweiss mit Kali (neben Skatol). Das Indol krystallisirt aus Wasser in glänzenden Blättchen, schmilzt bei 52° und siedet gegen 245° unter theilweiser Zersetzung; mit Wasserdampf ist es leicht flüchtig. Es besitzt einen eigenthümlichen, dem Naphtylamin ähnlichen Geruch. Die alkoholische Lösung färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn kirschroth. Das Indol besitzt nur schwach basische Eigenschaften und wird von verdünnter Salzsäure kaum gelöst; seine Salze werden durch Wasser wieder zerlegt.

Durch Ersetzung der H Atome des Indols durch Alkyle deriviren die Akylindole. deren Isomerie leicht von dem Schema



abgeleitet werden kann. Die Wasserstoffatome des Benzolkerns werden mit den Zahlen 1—4 bezeichnet (B-Derivate); die durch Substitution im Pyrrolrest entstehenden Derivate (Py-Derivate) existiren in je 3 Isomeren und werden, entsprechend den Pyrrolderivaten, als n-, α-, β- Derivate bezeichnet.



n-Methylindol — α-Methylindol Methylketol — β-Methylindol Skatol

Das n-Methylindol $C_8H_6N(CH_3)$ bildet ein bei 239° siedendes Oel, und wird durch Oxydation mit unterchromigsaurem Natron in Methylpseudoisatin verwandelt.

α-Methylindol $C_8H_5(CH_3).NH$ krystallisirt aus Ligroin in farblosen Nadeln oder Blättchen und schmilzt bei 59°. Es riecht fäcalartig und ist dem Indol sehr ähnlich.

β-Methylindol (Skatol) findet sich in den menschlichen Fäces und entsteht u. a. bei der Fäulnis oder Kalischmelze des Eiweisses. Es krystallisirt aus Ligroin in weissen Blättchen, Schmelzpunkt 95°, siedet bei 265° und riecht stark fäcalartig.

Indoxyl, $C_6H_4<^{C(OH)}_{NH}>CH$, entsteht aus Indoxylsäure durch Abspaltung von Kohlensäure, am besten beim Kochen mit Wasser. Es bildet ein mit Wasserdampf nicht flüchtiges Oel und ist in Wasser ziemlich leicht löslich, mit gelber Fluorescenz. Beim Erwärmen mit Kaliumpyrosulfat gibt Indoxyl das Kaliumsalz der Indoxylschwefelsäure $C_8H_6NOSO_3K$, das aus Alkohol in glänzenden Blättchen krystallisirt. Dasselbe findet sich im Harn der Pflanzenfresser — Harnindican — namentlich nach Eingabe von Indol. Beim Erwärmen mit Säuren zerfällt das Salz in Schwefelsäure und Indoxyl, das in der Kälte mit wenig Eisenchlorid versetzt Indigoblau bildet. In gleicher Weise verfährt man zum Nachweis von Indoxylschwefelsäure im Harn.

Oxindol, $C_6H_4<^{CH_2}_{NH}>CO$, das Lactam der α-Amidophenylessigsäure, ist zuerst durch Reduction von Dioxindol mit Zink und Salzsäure erhalten worden. Es krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Nadeln und schmilzt bei 120°. Leicht oxydirbar zu Dioxindol und daher von schwach reducirenden Charakter. Es besitzt basische und schwach saure Eigenschaften, bildet ein beständiges schwach saures Salz und löst sich in Alkalien.

Dioxindol, $C_6H_4<^{CH(OH)}_{NH}>CO$, ist das innere Anhydrid der für sich unbeständigen o-Amidomandelsäure. Wird durch Reduction von Isatin mit Zinkstaub und Salzsäure erhalten. Es ist in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich, krystallisirt in farblosen Prismen, schmilzt bei 180° und zersetzt sich gegen 195° unter Bildung von Anilin. Hat basische und saure Eigenschaften.

Isatin, $C_6H_4<^{CO}_{N}>C(CH)$, ist das Lactim der Isatinsäure. Das Isatin ist zuerst durch Oxydation von Indigo erhalten worden. Es entsteht ferner aus Dioxindol, Oxindol und Indoxyl. Das Isatin krystallisirt in gelbrothen, monoklinen Prismen, schmilzt bei 201° und sublimirt theilweise unzersetzt. Löst sich in frischem Wasser und Alkohol mit rothbrauner Farbe. In Aetzalkalien löst es sich unter Bildung von Salzen. Die Anfangs violette Lösung wird bald gelb durch Bildung von isatinsauren Salzen. Das Isatin besitzt zugleich auch einen ketonartigen Charakter, es verbindet sich mit Alkalibisulfiten

zu krystallinischen Verbindungen, mit Hydroxylamin zu Isadoxim, mit salzsaurem Phenylhydrazin zu einer gelben Verbindung, die bei 210° schmilzt und zum Nachweis von Isatin dienen kann.

Beim Erwärmen von Isatin mit fünffach Chlorphosphor entsteht Isatinchlorid $C_6H_4<{CO \atop N}>CCl$, das in braunen Nadeln krystallisirt und sich in Aether, Alkohol, Eisessig mit blauer Farbe löst. Durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure oder Zinkstaub auf die Eisessigsäurelösung wird es in Indigoblau übergeführt. AD. KREUTZ.

Jod, *Jodum*, *Jodina*, J = 127. Nichtmetallisches Element aus der Gruppe der Halogene. In der Natur kommt Jod stets nur in Verbindungen vor. Dieselben findet man theils fest in einzelnen Mineralien (Jodblei, Jodsilber, als Verunreinigung des Chilisalpeters), theils gelöst im Leberthran, in Mineralwässern (Darkau, Hall etc.), im Meerwasser. Aus letzterem geht es in den Organismus gewisser Algen und Tange über, aus deren Asche (Kelp oder Varec genannt) das Jod gewonnen wird, indem man dieselbe mit Wasser extrahirt, und die erhaltene Lauge durch Concentration und Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure zunächst von Sulfaten, Chloriden und Carbonaten befreit, hierauf aus der von den abgeschiedenen Krystallen getrennten Flüssigkeit durch Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure, oder durch Einleiten von Chlor, resp. untersalpetriger Säure das Jod abscheidet, das durch Waschen und Umsubliminiren völlig gereinigt wird. — Es bildet schwarzgraue, metallglänzende Krystalle des rhombischen Systems von charakteristischem Geruch. Es ist weich, leicht zerreiblich, schmilzt bei etwa 110° und siedet über 200° unter Entwicklung eines violetten Dampfes, der Nasen- und Augen-Schleimhäute heftig angreift. — In Wasser ist Jod wenig löslich, leichter, wenn das Wasser Jodwasserstoff oder Metalljodide gelöst enthält. Besser löst es sich in Glycerin, leicht in Alkohol und Aether (mit brauner Farbe), ferners in Schwefelkohlenstoff und Chloroform (mit violetter Farbe). Im status nascens vereinigt es sich direct mit Wasserstoff zu JH, durch Ozon wird es in Jodoxyde, durch Salpetersäure in Jodsäure übergeführt. Es verbindet sich mit den meisten Metallen und mit vielen Nichtmetallen direct zu Jodiden. Von den Metalljodiden finden namentlich die leicht löslichen Alkalijodide medicinische Anwendung; die Bildung des schwerlöslichen Silber- und Bleijodides wird häufig zum Nachweis von Jod in Verbindungen benutzt. — Freies Jod ist in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform zu einer violetten Flüssigkeit löslich; es färbt Stärkekleister in der Kälte blau; diese Blaufärbung verschwindet beim Erhitzen, wird aber beim Abkühlen wieder sichtbar. Beeinträchtigt, ja selbst verhindert wird diese Reaction durch Anwesenheit von Chlorjod, Jodkalium, Magnesiumsulfat, Alaun, Quecksilbersalzen und vielen organischen Substanzen, wie Phloroglucin, Resorcin, Eiweiss etc. — Aus Metalljodiden wird elementares Jod durch salpetrige Säure (Anwendung von Jod-Zink-Stärke bei der Untersuchung von Trinkwasser), durch Ozon (Benützung von Jodkalium und Stärke zum SCHÖNBEIN'schen Ozonometer), durch Chlor und Brom in Freiheit gesetzt.

Jod-Verbindungen. In Verbindungen ist das Jod entweder direct mit Wasserstoff oder Metall verbunden (Jodwasserstoff und seine Derivate, die Metalljodide), oder es ist durch Vermittelung von Sauerstoff an Wassertsoff oder Metall gebunden (unterjodige Säure, Jodsäure, Jodate), oder endlich es tritt in organischen Verbindungen theils wasserstoffsubstituirend (Jodoform, Jodol), theils als die andern Atome verknüpfendes Element auf (Jodoniumverbindungen, in denen Jod eine ähnliche Rolle spielt, wie Stickstoff oder Phosphor in den Ammonium-, resp. Phosphoniumverbindungen).

1. Jodwasserstoff und Metalljodide: Jodwasserstoff, Wasserstoffjodid, JH, bildet sich, wenngleich schwierig, auch durch directe Vereinigung von elementarem Jod und Wasserstoff. Gewöhnlich erhält man ihn durch Zersetzung von Jodphosphor mit Wasser; nach C. MEYER verfährt man in der Art, dass man auf mit Wasser befeuchtetes Jod in einer Retorte allmälig einen Brei aus rothem Phosphor und Wasser zufliessen lässt und die anfangs sehr lebhafte Reaction gegen Ende durch Erwärmen unterstützt. Man erhält so eine farblose, an feuchter Luft Nebel bildende Gasart von saurem Geruch und Geschmack, die in Wasser zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit (Jodwasserstoffsäure) löslich ist. Dieselbe, auch als *Acidum hydrojodicum, Acidum hydrojodatum* bekannt, erhält man auch durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Wasser, in dem Jod fein suspendirt ist; man gewinnt dabei eine farblose Flüssigkeit, die sich beim Stehen bald gelb bis braun färbt; das höchste bei dieser Darstellungsweise erreichbare specifische Gewicht ist = 1·56; diese Flüssigkeit vermag aber noch gasförmigen Jodwasserstoff aufzunehmen, wobei das specifische Gewicht bis über 2 steigen kann. Jodwasserstoffsäure von einem höheren specifischen Gewicht als 1·9 wird als rauchende Jodwasserstoffsäure bezeichnet. — Eine 10%ige Jodwasserstoffsäure wurde früher als *Acidum hydrojodicum medicinale* gegen Syphilis angewendet.

Durch Einwirkung von Metallen oder Metallhydroxyden auf JH entstehen die auch durch directe Vereinigung von Jod mit Metallen erhältlichen Metalljodide. Die wasserlöslichen Metalljodide, ebenso Jodwasserstoffsäure geben mit NO_3Ag einen gelben, in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag von Jodsilber, der beim Behandeln mit Ammoniak sich weiss färbt, ohne sich zu lösen und, dem Lichte ausgesetzt, dunkler bis schwarzviolett wird; mit Quecksilberchlorid einen rothen, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag von Quecksilberjodid. — Durch gleichzeitige Zugabe von Kupfersulfat und Eisenvitriol entsteht ein schmutzig weisser Niederschlag von Kupferjodür. — Unlösliche Jodide liefern beim Schmelzen mit Natriumcarbonat lösliches Jodnatrium, in dem das Jod wie oben nachgewiesen wird. Die Eigenschaften und Wirkungen der einzelnen Metalljodide sind theils bei dem Metall, theils bereits im Artikel Jod (Band Pharmakologie) abgehandelt.

2. Sauerstoffhältige Jodverbindungen. Unter der grossen Zahl von Jodoxyden und jodhältigen Oxysäuren ist nur die eigentliche Jodsäure, *Acidum jodicum* JO_3H, einigermaassen von medicinischer Wichtigkeit. Sie wurde zuerst von CONELL durch Oxydation von Jod mittelst ganz concentrirter Salpetersäure hergestellt. Sie kommt als Calciumsalz im Meerwasser, als Kaliumsalz (als Verunreinigung) im Chilisalpeter vor. Gewonnen wird sie zumeist durch Zersetzung von jodsaurem Baryum mittels verdünnter Schwefelsäure. Sie bildet eine pulverige, weisse, krystallinische Substanz, die in Wasser und Alkohol löslich ist, stark oxydirende Eigenschaften besitzt und sich mit Basen unter Wasseraustritt zu Salzen (Jodaten) vereinigt. Das Kaliumjodat KJO_3, entsteht neben Kaliumjodid bei der Einwirkung von Jod auf Kalilauge. Es bildet weisse, wasserlösliche Krystalle, die wie Jodsäure selbst oxydirend wirken. Wird ein Gemenge von Jodat und Jodid mit einer verdünnten Säure behandelt, so scheidet sich freies Jod ab, eine Reaction, von der bei dem sogenannten Jodpapier Gebrauch gemacht wird. Die Jodsäure wirkt nach BINZ antipyretisch und wurde äusserlich als Resorbens, ferners subcutan in 10%iger Lösung benutzt. Zum Nachweis benutzt man die bereits erwähnte Abscheidung von Jod beim Zusammenbringen mit Jodid und verdünnter Schwefelsäure, ferner (nach POLLACCI) die Abscheidung von elementarem Jod durch Zugabe von rothem Phosphor zur freien Säure. Jodate werden durch $AgNO_3$ weiss gefällt. Der entstandene Niederschlag von jodsaurem Silber ist in Salpetersäure löslich.

3. Die organischen Substitutionsproducte werden bei den Wasserstoffverbindungen besprochen, von denen sie sich ableiten lassen, die Jodonium-Verbindungen haben medicinische Wichtigkeit bisher nicht erlangt. Betreffs des Nachweises von Jod in organischen Verbindungen überhaupt ist zu bemerken, dass dazu nebst der für Halogene im allgemeinen üblichen Reaction (Erhitzen mit Kupferoxyd in der Flamme des Bunsenbrenners, wobei Grünfärbung ein Halogen anzeigt) auch das im zugeschmolzenen Rohr vorzunehmende Erhitzen mit Silbernitrat und rauchender Salpetersäure benutzt wird, wobei sich festes Jodsilber abscheidet, das an seinen Eigenschaften leicht kenntlich ist. A. KWISDA.

Kalium, *Potassium,* $\overset{\text{I}}{K} = 39$, ein Leichtmetall aus der Gruppe der Alkalimetalle, findet sich in der Natur stets nur in Form von Verbindungen, und zwar hauptsächlich als Sylvin (ClK) in den Abraumsalzen der Steinsalzlager, ferner in Silicaten (Feldspath, Glimmer), durch deren Verwitterung es in den Ackerboden gelangt, wo es als eines der wichtigsten Pflanzennahrungsmittel fungirt, endlich als Salpeter (KNO_3). Zuerst von DAVY durch Elektrolyse des Aetzkalis erhalten, wird das metallische Kalium heute fast nur mehr durch Glühen eines innigen Gemenges von Pottasche (K_2CO_3) mit Kohle erhalten. Es bildet ein glänzend silberweisses Metall vom specifischen Gewicht = 0·86, ist bei gewöhnlicher Temperatur wachsweich und mit dem Messer schneidbar, zersetzt Wasser unter Bildung von Aetzkali und Entwicklung von Wasserstoff, der in Folge der bei dieser Reaction entbundenen Wärmemenge sich entzündet. An der Luft ist es nicht haltbar und wird deshalb unter Petroleum aufbewahrt; mit anderen Metallen liefert es leicht Legirungen, von denen die (gleich dem Quecksilber) flüssige Legirung von Kalium mit Natrium in der zahnärztlichen Praxis Anwendung findet.

Beim Verbrennen liefert das Kalium ein Oxyd K_2O, Kaliumoxyd, eine feste weisse Masse, die in Wasser unter starker Wärmeentwicklung zu Kaliumhydroxyd (KOH) löslich ist. — Diese Verbindung, die auch als Aetzkali, *Kali causticum, Lapis causticus* bekannt ist, erhält man durch Kochen einer Lösung von Pottasche mit Aetzkalk, wobei sich nach der Gleichung:

$$K_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2KOH$$

festes Calciumcarbonat abscheidet, während Aetzkali in Lösung bleibt. Die Lösung wird klar abgezogen, zur Trockene eingedampft und der Trockenrückstand in einer Silberschale geschmolzen und in Stangenform gegossen. Es bildet dann das Aetzkali weisse, leicht zerbrechliche Stängelchen, die an der Luft Wasser und CO_2 anziehen, in Wasser und Alkohol leicht löslich sind und deutliche Aetzwirkungen ausüben. — Die wässerige Lösung des Aetzkalis wird als Kalilauge bezeichnet, es ist eine klare farblose Flüssigkeit von stark alkalischer Reaction, die im übrigen die Eigenschaften des festen Aetzkalis theilt. Dieselbe wird hauptsächlich in der chemischen Analyse als Reagens, ferner bei der mikroskopischen Untersuchung von Geweben (namentlich zur Unterscheidung von Baumwolle und Schafwolle) benutzt; auch arzneilich als *Liquor Kali caustici.*

Mit Säuren liefert das Kaliumhydroxyd Salze, von denen die medicinisch wichtigsten bereits im Artikel Kalium des Bandes Pharmakologie besprochen sind.

Von den Halogen-Verbindungen des Kaliums kommt das Chlorkalium, Kaliumchlorid (*Kalium chloratum*) in der Natur als Sylvin vor; künstlich stellt man es aus dem Carnallit (Magnesium-Kaliumchlorid) dar. Es bildet wasserfreie, glasglänzende Würfel von salzigem Geschmack, die in Wasser unter Temperaturerniedrigung löslich sind. Anwendung findet es zumeist als Düngemittel, sowie zur Darstellung von reinem Kaliumcarbonat (nach dem von LE-BLANC für die Sodabereitung angegebenen Verfahren) und von Conversionssalpeter. — Nicht zu verwechseln mit diesem Präparat ist das chlor-

saure Kalium, Kaliumchlorat *(Kalium chloricum)*, das man durch Einleiten von Chlorgas in heisse concentrirte Kalilauge und fractionirte Krystallisation des entstandenen Produktes erhält. Es krystallisirt in glänzenden Tafeln oder Blättchen des monoklinen Systems, die in kaltem Wasser nur schwierig, in heissem leichter löslich sind; es besitzt einen herben, kühlenden Geschmack; beim Erhitzen schmilzt es unter Abgabe von Sauerstoff. wobei schliesslich Chlorkalium zurückbleibt. Mit festen oxydablen Substanzen verrieben explodirt es heftig, dagegen kann die wässerige Lösung mit organischen Substanzen sogar erwärmt werden, ohne dass Oxydation eintritt. — Die Reinheitsprüfung ist in der wässerigen Lösung vorzunehmen; selbe darf weder durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammon, noch durch oxalsaures Ammon, noch auch nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Baryumnitrat oder Silbernitrat getrübt werden. — Anwendung findet es als Gargarisma, selten innerlich, in neuerer Zeit auch zur Darstellung von Sauerstoff für Inhalationszwecke.

Das wichtigste über Eigenschaften und Wirkungsweise des Bromkaliums (Kaliumbromid, KBr) und Jodkaliums (Kaliumjodid, KJ) ist bereits in den Artikeln Brom und Jod des Bandes Pharmakologie enthalten. — In chemischer Beziehung als Analogon zu den Halogenen muss das Cyan (CN) aufgefasst werden. Die Kalium-Verbindung dieses Radikals ist als Cyankalium, blausaures Kalium, Kaliumcyanid *(Kalium cyanatum, Kalium hydrocyanicum)* bekannt. Man erhält es durch Einleiten von Blausäure in eine Lösung von Aetzkali oder Kaliumcarbonat. Beim Schmelzen an der Luft nimmt es Sauerstoff auf und liefert cyansaures Kalium, ebenso vereinigt es sich mit Schwefel leicht zu Rhodankalium ($SCNK$), langen, farblosen, durchsichtigen hygroskopischen Nadeln, die als äusserst empfindliches Reagens auf Ferrisalze, mit denen sie eine intensiv blutrothe Färbung hervorbringen, benutzt werden. — Beide Verbindungen sind, wie das Cyankalium selbst, giftig. (Vergl. Cyanverbindungen S. 333).

Von den Oxysalzen des Kaliums sind hier zu erwähnen: Salpetersaures Kalium, Kalinitrat, Salpeter, Kalisalpeter, KNO_3 *(Kalium nitricum, Nitrum)*, kommt in der Natur, namentlich in warmen Ländern (Indien, Spanien, Persien, Egypten, auch in Ungarn) in den oberen Bodenschichten vor und wittert dort häufig nach einem Regen aus dem Erdboden aus. Es entsteht bei der Verwesung stickstoffhaltiger organischer Substanzen, wenn gleichzeitig leicht zersetzliche Kaliverbindungen vorhanden sind. Künstlich wird Salpeter in den sogenannten Salpeterplantagen aus thierischen Abfällen, die mit Holzasche und Kalk gemischt, durch mehrere Jahre einem Verwesungsprocess überlassen werden, oder durch doppelte Umsetzung von Sylvin mit Natronsalpeter gewonnen. — Salpeter bildet krystallwasserfreie gestreifte rhombische Säulen, oder ein feines Krystallmehl; im Wasser ist er, namentlich in der Hitze, leicht löslich. — Es wirkt als kräftiges Oxydationsmittel. — Anwendung findet das Kaliumnitrat zum „Mitigiren" von Aetzkali und Silbernitrat, als kühlendes und harntreibendes Mittel, ferner hauptsächlich zur Darstellung des Schiesspulvers und zur Bereitung von Feuerwerksätzen.

Kaliumsilicate. Die von den verschiedenen Polykieselsäuren sich ableitenden Kalium-Verbindungen finden sich in der Natur zumeist als Doppelsilicate mit Aluminium, Kalk, Eisen etc. — Künstlich wird ein Kaliumsilicat durch Zusammenschmelzen von Pottasche mit Quarzpulver erhalten; die concentrirte wässerige Lösung ist das Kaliwasserglas, das als gelindes Aetzmittel, sowie zur Herstellung von Verbänden dient.

Kaliumchromat, gelbes chromsaures Kali *(Kalium chromicum)*, K_2CrO_4, wird durch Behandlung des natürlichen Chromeisensteins mit Pottasche und Salpeter gewonnen; es bildet hellgelbe, wasserlösliche Krystallnadeln, die beim Behandeln mit Säuren in doppelt chromsaures Kali, rothes chrom-

saures Kali *(Kalium bichromicum)*, $K_2Cr_2O_7$, übergehen. Letzteres bildet grosse, dunkelrothe, trikline Prismen, die in Wasser zu einer bitter metallisch schmeckenden Flüssigkeit von saurer Reaction löslich sind. Beim Erhitzen schmilzt es und entwickelt bei höherer Temperatur Sauerstoff, ebenso beim Erwärmen mit verdünnter SO_4H_2; durch Reductionsmittel wird es in grüne (oder violette) Chrom-Verbindungen, durch Wasserstoffsuperoxyd und SO_4H_2 in eine blaue, ätherlösliche Substanz, wohl Ueberchromsäureanhydrid übergeführt. Es findet Verwendung zum Fällen der Chromsäureelemente, ferner als Härtungsmittel für mikroskopische Präparate, als Aetzmittel (selten), ausserdem in der Technik als Oxydans, als Beizmaterial in der Färberei etc.

Mangansaures und übermangansaures Kalium vergleiche unter Mangan.

Kaliumsulfide. Ausser dem dem Kaliummonoxyd entsprechenden Kaliummonosulfid K_2S sind noch die Verbindungen K_2S_3, K_2S_4 und K_2S_5 sicher bekannt; die Existenz eines Disulfides K_2S_2 wird vielfach angezweifelt. — Zum medicinischen Gebrauch dient ein Gemisch all dieser Sulfide mit Kaliumsulfit und Thiosulfat; dasselbe ist als Kalischwefelleber, *Hepar sulfuris, Kalium sulfuratum* bekannt. Man erhält es durch Schmelzen von K_2CO_3 mit einem Ueberschuss von Schwefel als braune Masse, die an der Luft beständig nach SH_2 riecht, und bei langen Stehen unter Abscheidung von Schwefel und Sauerstoffaufnahme in K_2SO_4 übergeht, wobei sich die Braunfärbung allmählig in Weiss umwandelt. Das aus reinstem Material bereitete Product dient für innerlichen Gebrauch, das aus einem minder reinen hergestellte zu Bädern.

Kaliumcarbonate. Das kohlensaure Kali, Kaliummonocarbonat, Pottasche, *Kalium carbonicum*, K_2CO_3, findet sich neben anderen Kalisalzen in der Asche hauptsächlich der Landpflanzen, aus der es auch durch Auslaugen gewonnen werden kann. Der noch ziemlich verunreinigte Abdampfrückstand der erhaltenen Lauge wird als rohe Pottasche bezeichnet. Derselbe ist durch noch unzersetzte organische Substanz meist röthlich bis bräunlich gefärbt. Zur Zerstörung der organischen Substanz erhitzt man die rohe Pottasche in Flammöfen, bis sie bläulichweiss geworden ist (calcinirte Pottasche). Die Reinigung derselben wird durch fractionirtes Auskrystallisiren, wobei zunächst die verunreinigenden, meist schwerer löslichen Bestandtheile ausfallen, bewirkt. Durch Eindampfen der abgeheberten Mutterlauge erhält man das Kalium carbonicum depuratum. Diese in früherer Zeit, namentlich in Amerika, Ungarn und Russland sehr viel geübte Methode wird in neuerer Zeit mehr und mehr verlassen, weil einerseits in der Technik die Pottasche vielfach durch das billigere Natriumcarbonat ersetzt wird, andererseits durch Erschliessung der Stassfurter Lager die Möglichkeit geboten ist, Kaliumcarbonat aus Sylvin nach einem dem LE-BLANC'schen Sodaprocess analogen Verfahren zu gewinnen. Auch die Asche der Rübenmelasse und Wollschweiss werden zur Darstellung von K_2CO_3 nutzbar gemacht. Ein sehr reines Präparat für pharm. Zwecke erhält man durch Glühen von Weinstein, Auslaugen des entstandenen Gemisches von CO_3K_2 und Kohle mit Wasser, Abfiltriren und Eindampfen des Filtrates. Das so dargestellte Product ist als Kali carbonicum e Tartaro s. Kali carbonicum purum bekannt. Es bildet eine weisse, an der Luft rasch zerfliessende, nur schwierig krystallisirende, kernig pulverige Masse von laugenhaftem Geschmacke und stark alkalischer Reaction, die gegen 83° schmilzt und in starker Glühhitze verdampft. Aus der concentrirten wässerigen Lösung krystallisirt es mit $1^1/_2$ Molecülen Krystallwasser in monoklinen Säulen, bei 100° verliert es $^1/_2$ Molecül H_2O. Die wässerige Lösung absorbirt leicht CO_2 unter Bildung des Bicarbonates.

Prüfung: Zu prüfen ist durch Schwefelwasserstoff auf Metalle, mit Kaliumferrocyanidlösung auf Eisen, auf Natriumcarbonat durch die Flammenreaction, auf Cyan: mit Ferrosulfat und Eisenchloridlösung erwärmt und mit Salzsäure übersättigt darf keine Blaufärbung eintreten; auf Salpetersäure: wenn eine mit verdünnter Schwefelsäure gesättigte

Lösung des Salzes über eine Mischung aus gleichen Mengen concentrirter Schwefelsäure und Ferrosulfatlösung geschichtet wird, darf an der Berührungsstelle keine braune Zone auftreten; auf Kieselsäure: die mit Salzsäure übersättigte Lösung, zur Trockene verdampft, muss sich in mit Salzsäure angesäuertem destillirtem Wasser vollständig lösen und darf keinen Rückstand hinterlassen. Der Gehalt des pharmaceutisch verwendeten Präparates wird von Ph. Austr. auf 99·5%, von Ph. Germ. auf 95%, von Ph. Hung. auf 99% festgesetzt, zu bestimmen auf alkalimetrischem Wege.

Anwendung findet das Kaliumcarbonat zumeist in der Technik zur Fabrication des Glases, der Smalte, in der Seifenindustrie etc. Arzneilich zuweilen bei Säurebildungen des Magens. In der analytischen Chemie vielfach als Reagens.

Kaliumbicarbonat, saures kohlensaures Kali, *Kalium bicarbonicum*, *Kalium hydrocarbonicum*, Kalium carbonicum acidum, $KHCO_3$, entsteht durch Einwirkung von CO_2 auf das normale Carbonat K_2CO_3. Ziemlich grosse, durchsichtige und farblose Krystalle des monoklinen Systems, die nicht zerfliesslich sind. Löslich in etwa 4 Th. kalten Wassers, reagirt schwach alkalisch, beim Kochen der Lösung entweicht CO_2, ebenso beim Erhitzen der trockenen Krystalle. Findet Anwendung zur Darstellung pharmaceutischer Präparate.

Kaliumsulfate sind zwei bekannt; das normale (K_2SO_4) und das saure Salz ($KHSO_4$). Ersteres, als *Kalium sulfuricum*, Kaliummonosulfat bekannt, findet sich in der Holzasche, ferner in den Stassfurtersalzen im Kainit. Man erhält es durch Einwirkung von Schwefelsäure auf K_2CO_3 oder Chlorkalium, ferners als Nebenproduct bei vielen technischen Operationen, wie bei der Reinigung der Pottasche etc. Krystallisirt in wasserfreien, rhombischen Prismen von bitterlich salzigem Geschmack; es ist in Wasser etwas schwierig, in absolutem Alkohol nicht löslich. Anwendung findet es zumeist zur Darstellung von Kaliumcarbonat nach dem Le-Banc'schen Verfahren, ferner in der Glasindustrie und bei der Herstellung des künstlichen Karlsbadersalzes, hie und da auch für sich als gelinde abführendes Mittel.

Das saure Kaliumsulfat, Kaliumbisulfat, Kaliumhydrosulfat, *Kalium bisulfuricum*, Kalium sulfuricum acidum, $KHSO_4$, entsteht als Nebenproduct bei der Gewinnung von reiner Salpetersäure aus Kalisalpeter. Es bildet monokline, farblose, sauer schmeckende Krystalle, ist in Wasser leicht löslich und leicht schmelzbar. Verwandelt sich beim Erhitzen in Kaliumpyrosulfat $S_2O_7K_2$, das bei noch höherer Temperatur in Schwefelsäure-Anhydrid und normales Kaliumsulfat zerfällt. Findet Anwendung als Aufschlussmittel bei Analysen und zum Reinigen von Platintiegeln.

Von den organischen Verbindungen des Kaliums sind zu erwähnen das Kaliumacetat, essigsaures Kali, *Kalium aceticum*, CH_3COOK, das bei der Neutralisation von Essigsäure mit Aetzkali oder Pottasche erhalten wird und in Form seiner wässerigen Lösung (Liquor Kalii acetici) arzneiliche Verwendung findet; ferner das Kaliumoxalat, oxalsaures Kali, $(COO)_2K.H_2O$, das durch Neutralisation von Oxalsäure mit Kaliumcarbonat erhalten wird, und das Kaliumbioxalat, saures oxalsaures Kali, als „Kleesalz" *(Oxalium, Kalium bioxalicum)*, $KHC_2O_4.H_2O$, bekannt, das sich in vielen Pflanzen findet.

Nachweis von Kaliumverbindungen. Alle flüchtigen Kalium-Verbindungen färben eine farblose Flamme violett, und geben ein Spectrum, in dem namentlich eine rothe und eine violette Linie besonders deutlich hervortreten. — Kaliumchloridlösung gibt mit Platinchlorid einen aus goldgelben Nadeln zusammengesetzten Niederschlag von Kalium-Platinchlorid, K_2PtCl_6; concentrirte Kaliumlösungen geben mit Weinsäure einen weissen Niederschlag von Weinstein. — Die quantitative Bestimmung erfolgt als K_2PtCl_6.

A. KWISDA.

Kiesel oder *Silicium* ist ein Element das nächst dem Sauerstoff am meisten in der Natur verbreitet ist. Es findet sich hier zwar nicht in freiem Zustande, wohl aber in Verbindung mit Sauerstoff als Kieselsäure oder in Verbindung mit Sauerstoff und mit verschiedenen Metallen in der Form der kieselsauren Salze oder Silicate.

Das Silicium wurde in freiem Zustande zuerst von Berzelius im Jahre 1823 auf folgendem Wege erhalten. Wenn Kieselsäure mit Flusssäure oder

mit einem Gemisch von Flussspath und von Schwefelsäure erhitzt wird, so entweicht ein farbloses Gas, das Siliciumfluorid:

$$SiO_2 + 4\ HFl = SiFl_4 + 2\ H_2O.$$

Wird dieses Gas in Wasser geleitet, so zersetzt es sich unter Abscheidung von Kieselsäure und unter Bildung von Kieselfluorwasserstoffsäure:

$$3\ SiFl_4 + 2\ H_2O = SiO_2 + 2\ H_2SiFl_6.$$

Wenn darauf die von der Kieselsäure abfiltrirte Lösung der Kieselfluorwasserstoffsäure mit Natriumcarbonat neutralisirt wird, so bildet sich ein schwer lösliches Salz, das Kieselfluornatrium, Na_2SiFl_6.

Dieses gibt endlich beim Erhitzen mit metallischem Natrium das freie Silicium:

$$Na_2SiFl_6 + 4\ Na = Si + 6\ NaFl.$$

Das so gewonnene Silicium ist ein braunes amorphes Pulver, das an der Luft erhitzt wieder zu Kieselsäureanhydrid oxydirt wird:

$$Si + O_2 = SiO_2.$$

In krystallisirtem Zustande wurde das Silicium zuerst im Jahre 1855 von DEVILLE durch Erhitzen des Kieselfluornatriums mit metallischem Natrium und mit Zink gewonnen. Es bildet dann starre glänzende schwarze Octaëder. Das krystallisirte Silicium zeichnet sich durch sehr grosse Härte sowie dadurch aus, dass es beim Glühen an der Luft oder in Sauerstoffgas nicht wie das amorphe Silicium oxydirt wird.

Endlich kann Silicium auch in sehr einfacher Weise nach GATTERMANN durch Erhitzen von Kieselsäureanhydrid (Quarzsand) mit Magnesiumpulver erhalten und durch Zusammenschmelzen des Reactionsproductes mit metallischem Zink in krystallisirtem Zustande in Form schöner stahlblauer Nadeln gewonnen w erden.

Die wichtigsten Verbindungen des Siliciums sind, wie schon erwähnt, die Kieselsäure und die kieselsauren Salze oder die Silicate.

Das Kieselsäureanhydrid, Siliciumdioxyd, oder Kieselerde SiO_2, ist in der Natur sehr verbreitet, und findet sich dort in verschiedenen Formen, krystallisirt und amorph. So kommt es vor als Quarz und zwar in verschiedenen Varietäten, als gemeiner Quarz (Quarzsand, Milchquarz, Rauchquarz, Rosenquarz, Katzenauge), als kryptokrystallinischer Quarz (Jaspis, Hornstein, Feuerstein, Chalcedon, Carneol, Achat u. s. w.), als Bergkrystall (edler Bergkrystall und Rauchtopas), und als Amethyst. Ferner findet es sich als Tridymit, als Opal, Kieselsinter, Kieselguhr oder Infusorienerde, einer Anhäufung von Diatomeenpanzern, sowie auch in Pflanzen, vor allem in Gräsern, Schachtelhalmen, im spanischen Rohr, sowie in Blättern. Auch ist das Vorkommen von Kieselsäure in den Federn der Vögel, in geringer Menge in den Haaren der Säugethiere sowie im Harn der Pflanzenfresser, jedoch nur in geringen Spuren im menschlichen Harn nachgewiesen worden.

Aus vielen Silicaten, kann die Kieselsäure auch durch Zersetzen mit Salzsäure als eine anfangs meistens gallertartige in Wasser lösliche Masse ausgeschieden werden, die durch Erhitzen auf 100° in Wasser vollständig unlöslich wird. Durch Erhitzen der Kieselsäure mit metallischen Magnesium wird sie reducirt und bildet dann Silicium (s. oben) oder Siliciummagnesium, $SiMg_2$, das durch Säuren leicht unter Entwicklung gasförmigen Siliciumwasserstoffs zerlegt wird:

$$SiMg_2 + 4\ HCl = SiH_4 + 2\ MgCl_2.$$

Nachweis. Die Kieselsäure kann an folgenden Eigenschaften erkannt werden.

Aus ihren Verbindungen ausgeschieden stellt sie ein weisses, in Wasser und Salzsäure nicht lösliches Pulver dar. Dieses sowie auch die natürlich

vorkommende Kieselsäure ist feuerbeständig; wird sie mit Phosphorsalz zusammen am Platindraht in der BUNSEN'schen Flamme erhitzt, so erscheint die sonst wasserklare Phosphorsalzperle getrübt (Kieselsäureskelett).

Ferner ist die Kieselsäure dadurch ausgezeichnet, dass sie sich beim Abdampfen mit Flusssäure in einer Platinschale vollständig unter Bildung des gasförmigen Siliciumfluorides verflüchtigt (siehe oben).

Will man Kieselsäure in irgend welchen organischen Geweben nachweisen so muss man daher zunächst die organische Substanz durch scharfes Glühen in einem Platingefäss vollständig zerstören, und dann wie oben angegeben wurde verfahren.

Anwendung. Die natürlich vorkommende Kieselsäure findet vielfache Verwendung. Und zwar werden die edleren Quarzsorten zur Anfertigung von Schmucksachen und anderen Luxusgegenständen benutzt. Manche durch ihre Härte ausgezeichnete Varietäten finden auch für die Laboratoriumspraxis Verwendung (Gewichtsstücke aus Bergkrystall, Achatreibschalen); ferner als Probir- oder Feuersteine, und vor Allem wird der Quarzsand in sehr ausgedehntem Masse bei der Fabrikation des Glases, des Steingutes, des Porzellans, ferner bei manchen Hüttenprocessen und als Baumaterial benutzt. Endlich findet der Kieselguhr Verwendung in der Dynamitfabrikation, zur Darstellung von Wasserglas, Cement, als Feuchtigkeit absorbirende Unterlage u. s. w.

Die Silicate oder kieselsauren Salze finden sich in ausserordentlich zahlreichen verschiedenartigen Formen in der Natur, und sie sind durch ihre grosse Verbreitung vor allem als gesteinbildende Mineralien ausgezeichnet.

Künstlich kann man Silicate, z. B. Natriumsilicat, durch Zusammenschmelzen von Kieselsäure mit Natriumcarbonat gewinnen.

Das so entstehende Natriumwasserglas findet als Anstrichmittel, als Schutzmittel gegen Feuer und zu anderen Zwecken Verwendung.

Wird Kieselsäure mit Kohlenstoff im elektrischen Ofen auf ca. 3600° C erhitzt, so entsteht das Siliciumcarbid, oder Carborundum:

$$SiO_2 + 3\,C = SiC + 2\,CO.$$

Diese Verbindung bildet in reinem Zustande farblose Krystalle die sich durch ihre grosse Härte auszeichnen. Das Carborundum findet daher neuerdings als Schleifmittel ausgedehnte Verwendung. K. v. BUCHKA.

Kobalt und Nickel. Beide Metalle gehören der VIII Colonne des periodischen Systems der Elemente an; ihre Atomgewichte stimmen überein, ebenso zeigen sie auch im chemischen Verhalten so grosse Analogien, dass es schwierig ist, die beiden Elemente völlig von einander zu trennen.

Das Kobalt *(Cobaltum)* Co = 58·6 kommt in der Natur hauptsächlich als Speiskobalt $CoAs_2$ und Glanzkobalt CoSAs vor. Das Kobalt gewinnt man durch Glühen von Kobaltoxydul mit Kohle oder im Wasserstoffstrom als röthlich weisses, stark glänzendes magnetisches Metall vom specifischen Gewicht 8·9, das durch Luft und Wasser nicht verändert wird; von Salpetersäure wird es zu Kobaltonitrat gelöst. Es bildet zwei Reihen von Verbindungen, solche in dem Co als zweiwertiges Einzelatom auftritt (Cobalto-Verbindungen), und solche, die ein sechswertiges Doppelatom Co_2 enthalten (Cobaltiverbindungen).

Erstere leiten sich ab von Kobaltoxydul CoO, einem grünen Pulver, das ein röthliches Hydrat Kobalthydroxydul $Co(OH)_2$ liefert; wird letzteres in Salzsäure gelöst, so entsteht Kobaltchlorür $CoCl_2$, das aus der Lösung mit $6\,H_2O$ in rothen, monoklinen Prismen auskrystallisirt; beim Erwärmen verliert dasselbe Wasser und wird dabei violett. Ein ähnliches Verhalten zeigt das Kobaltonitrat $Co(NO_3)_2$, weshalb beide Salze zur Darstellung der sogenannten sympathetischen Tinte verwendet werden. Kobaltosulfat $SO_4Co + 7\,H_2O$ krystallisirt in dunkelrothen monoklinen Prismen, die mit Ferrosulfat isomorph sind. — Kobaltsilicate: Schmilzt man eine Kobaltver-

bindung mit Glas, so wird letzteres dunkelblau gefärbt und bildet, fein gemalen die sogenannte Smalte. Im Grossen wird dieselbe dargestellt durch Schmelzen von Kobalterzen mit Pottasche und Quarz; dabei scheiden sich die das Kobalt in seinen Erzen begleitenden Metalle zum grössten Theil aus (Kobaltspeise, dient zur Darstellung von Nickel). Durch Glühen von Kobaltsalzen mit Thonerde entsteht der blaue Kobalt-Ultramarin, mit Zinkoxyd der sogenannte grüne Zinnober. Von Kobaltisalzen ist nur das Kobaltikaliumnitrit, $Co_2(NO_2)_{12}K_6$, wichtig, ein gelber, krystallinischer Niederschlag, der beim Versetzen einer mit Essigsäure angesäuerten Kobaltlösung mit Kaliumnitritlösung entsteht und als Malerfarbe (Kobaltgelb) beschränkte Anwendung findet.

Zum Nachweis des Kobalts in seinen Lösungen dient die eben besprochene Reaction mit Kaliumnitrit, ferner die Violettfärbung, die Co-Salze der Boraxperle beim Erhitzen ertheilen, zur quantitativen Bestimmung die elektrolytische Ausfällung als Metall.

Das Nickel, *Nicolum* (Ni = 586) findet sich gediegen in manchen Meteoreisen; seine wichtigsten Erze sind Kupfernickel, NiAs, und Nickelglanz, NiSAs. Die im Handel käuflichen Nickelwürfel enthalten stets noch Kobalt, Kupfer, Wismut und andere Metalle. Zur Darstellung reinen Nickels wird das Oxalat oder Carbonat im Wasserstoffstrom geglüht. Nickel ist ein silberweisses, stark glänzendes, zähes Metall vom specifischen Gewicht = cca. 9; es ist magnetisch wie Kobalt, und wird wie dieses von Salzsäure und Schwefelsäure nur schwierig, von Salpetersäure leicht angegriffen. Es bildet vorherschend Oxydulverbindungen (entsprechend den Kobalto-Verbindungen); das Nickeloxyd NiO_3 vermag keine Salze zu liefern, sondern gibt beim Erwärmen mit Säuren Sauerstoff ab. Nickelhydroxydul $Ni(OH)_2$ ist ein apfelgrüner Niederschlag, der in NH_3 blau löslich ist. Nickelchlorür $NiCl_2$ krystallisirt mit $6H_2O$ in grünen monoklinen Prismen, die beim Erhitzen Wasser verlieren und gelb werden. Nickelsulfat $NiSO_4 + 7H_2O$ krystallisirt in grünen rhombischen Prismen, isomorph mit Magnesiumsulfat.

Anwendung findet das metallische Nickel zu einigen Legirungen, wie Argentan (Neusilber), das aus 50% Cu, 25% Ni und 25% Zn besteht. Im allgemeinen werden die Legirungen mit Zunahme des Nickelgehaltes härter, weisser und politurfähiger. Gusswaren aus Eisen werden häufig auf galvanoplastischem Wege oder durch Kochen mit einer Lösung von Zinkchlorid und Nickelsulfat vernickelt.

Zum Nachweis bedient man sich des Verhaltens der Nickellösungen gegen Kalilauge: apfelgrüner Niederschlag von Nickelhydroxydul, der in Ammoniak violettblau löslich ist, sowie der Boraxperle; in der Oxydationsflamme erfolgt Braunfärbung, in der Reductionsflamme Abscheidung grauer Metallflitter von elementarem Nickel. A. KWISDA.

Kohlenhydrate. Eine Gruppe von Substanzen, die zu einander in nahen Beziehungen stehen und für den Haushalt der Natur von der grössten Bedeutung sind, wird seit langer Zeit unter der Bezeichnung „Kohlenhydrate“ zusammengefasst, weil sie ihrer empirischen Zusammensetzung nach als Verbindung von Kohlenstoff und Wasser angesehen werden können, wie z. B.: $C_6H_{10}O_5 = 6C + 5H_2O$, $C_6H_{12}O_6 = C_6 + 6H_2O$, $C_{12}H_{22}O_{11} = 12C + 11H_2O$. Um die Wichtigkeit dieser Gruppe zu illustriren, sei vorweg erwähnt, dass der Traubenzucker und der Fruchtzucker, welche die Süssigkeit der Früchte bedingen und durch ihre Vergährung uns den Alkoholgehalt des Weines liefern, der Rohrzucker — das unentbehrliche Nahrungs- und Genussmittel unserer Zeit, dessen Gewinnung die Aufgabe einer grossartig entwickelten, mit der Landwirthschaft eng verknüpften Industrie bildet, — die von der Pflanze erzeugte und als wichtiger Nährstoff dienende Stärke, die Cellulose,

welche das Baumaterial der pflanzlichen Zellwände darstellt und in Form von Holz, Papier, Geweben täglich durch unsere Hände geht, ihr angehören.

Ihren sinnlichen Merkmalen nach sind die Substanzen, welche die Gruppe der Kohlenhydrate umfasst, sehr verschiedenartig. Während ihr einerseits die leicht löslichen, süss schmeckenden, in grossen Krystallen erhältlichen „Zuckerarten“ angehören, werden ihr andererseits auch Stoffe wie Stärke, Cellulose, Gummi zugerechnet, welche kein Krystallisationsvermögen und keinen charakteristischen Geschmack besitzen und zum Theil in Wasser durchaus unlöslich sind. Allein diese letzteren nicht zuckerähnlichen Kohlenhydrate stehen doch zu den eigentlichen Zuckerarten in naher Beziehung, denn sie lassen sich leicht in Zuckerarten überführen; der Uebergang erfolgt unter der Einwirkung verdünnter Säure in der Wärme oder auch gewisser Fermente; er besteht in einer Wasseraufnahme und gleichzeitiger Spaltung eines complicirteren Molecüls in mehrere einfachere (hydrolytische Spaltung), z. B.:

$$(C_6H_{10}O_5)x + xH_2O = xC_{10}H_{12}O_6.$$

Dieser Uebergang legt die Auffassung nahe, jene nicht zuckerähnlichen Kohlenhydrate seien anhydridähnliche Derivate der Zuckerarten — Polysaccharide —, deren Molecül aus mehreren einfachen Zuckermolecülen durch Wasserabspaltung gebildet ist.

Wir können ferner unter den durch ihre äusseren Eigenschaften als Glieder der Zuckergruppe charakterisirten Substanzen eine ähnliche Unterscheidung treffen, wie eben zwischen zuckerähnlichen und nicht zuckerähnlichen Kohlenhydraten; unter ihnen gibt es eine Anzahl von Substanzen, welche — an sich schon mit zuckerähnlichen Eigenschaften begabt — doch noch durch hydrolytische Spaltung in einfachere Vertreter der Zuckergruppe zerfallen können, wie z. B. Rohrzucker in Traubenzucker und Fruchtzucker:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6,$$

welche demnach ebenfalls als Anhydride einfacherer Zuckerarten betrachtet werden können. Man kann diese spaltbaren Zuckerarten als „zuckerähnliche Polysaccharide“ den Monosacchariden gegenüberstellen — den Zuckerarten, welche durch hydrolytische Spaltung nicht mehr in einfachere Zuckerarten zerlegt werden können.

Die Gruppe der Kohlenhydrate umfasst mithin die einfachen Zuckerarten (Monosaccharide) und die Substanzen, welche durch hydrolytische Spaltung in einfache Zuckerarten übergeführt werden können.

Man kann sie in die folgenden Untergruppen eintheilen:

I. Einfache Zuckerarten. Monosaccharide (Traubenzucker, Fruchtzucker etc.).

II. Spaltbare Zuckerarten oder zuckerähnliche Polysaccharide (Rohrzucker etc.).

III. Nicht zuckerähnliche Polysaccharide (Stärke, Cellulose, Dextrine etc.).

Die einfachen Zuckerarten erscheinen als die Grundlage der ganzen Gruppe; die Molecüle der complicirteren Kohlenhydrate bauen sich aus den Molecülen der Monosaccharide auf, indem sich eine Anzahl der letzteren unter Wasserabspaltung zu einem Complex vereinigt, aus dem durch Wasseraufnahme wieder die einzelnen Glieder abgetrennt werden können.

Welcher Art sind nun diese einzelnen Glieder des molecularen Aufbaues jener Substanzen, deren die Natur sich in so gewaltigem Massstabe bedient, um die Erscheinungen des organischen Lebens hervorzubringen?

Einige äussere Eigenschaften — Krystallisirbarkeit, Löslichkeit in Wasser, süsser Geschmack — sind jedermann als charakteristische Merkmale des Begriffes Zucker geläufig; aber diese Merkmale reichen zur Definition nicht aus; denn es gibt Substanzen, welche zwar diese Eigenschaften vereinigen, aber ihrer chemischen Natur nach zu den Kohlenhydraten nicht ge-

rechnet werden können; andererseits gibt es Substanzen, welche durch ihr chemisches Verhalten als Glieder der Zuckergruppe charakterisirt sind, ohne indess jene äusseren Merkmale zu besitzen. Bei der Besprechung des chemischen Verhaltens der Zuckerarten werden sich einige Charakterzüge herausstellen, die für die Zugehörigkeit einer Substanz zur Zuckergruppe wesentlich sind. Hier sei zur Präcisirung des Begriffes „Zucker" das allgemeine Ergebnis der Untersuchungen über die Constitution der Zuckerarten vorangestellt:

„Die Monosaccharide sind Aldehydalkohole oder Ketonalkohole mit offener Kohlenstoffkette, deren Molecül eine Carbonylgruppe und mehrere Hydroxylgruppen enthält und zwar eine der Hydroxylgruppe in Nachbarstellung zur Carbonylgruppe."

In den Benennungen charakterisirt man die Zuckerarten durch die Endung „ose", welche an einen die Herkunft oder sonstige Beziehungen der einzelnen Substanz andeutendem Stamm gehängt wird (Xylose, Fructose, Lactose etc.); man theilt die Monosaccharide ferner nach der Zahl der in einem Molecül befindlichen Sauerstoffatome in Triosen, Tetrosen, Pentosen etc. ein:

CHO	CHO	$CH_2(OH)$
|	|	|
CH(OH)	$(CH(OH))_4$	CO
|	|	|
$CH_2(OH)$	CH_3	$(CH(OH))_3$
Triose.	Pentose.	|
		$CH_2(OH)$ etc.
		Hexose.

Die Erkenntnis der chemischen Natur der Zuckerarten gehört der neuesten Zeit an. Wenn auch Formeln, welche der oben angeführten Definition und den heutigen Anschauungen entsprechen, schon früher mit ziemlicher Bestimmtheit aufgestellt waren, so erhielten die heute geltenden Naturformeln der wichtigsten natürlichen Zuckerarten doch ihre definitive experimentelle Begründung erst durch Kilianis bedeutungsvolle Untersuchungen aus den Jahren 1885—1887.

Seitdem reiht sich im Gebiete der Zuckerarten in ununterbrochener Folge eine wunderbare Entdeckung an die andere; diese mächtige Förderung unserer Kenntnisse auf einem Gebiete, dessen Aufklärung schon lange den Forschern als eines der wichtigsten Probleme vorschwebte und doch kaum nennenswerthe Fortschritte machte, verdanken wir Emil Fischer.

Ihm gelang es der experimentellen Schwierigkeiten, welche die Zuckerarten durch ihre leichte Zersetzlichkeit, die dadurch bedingte schwere Trennbarkeit von begleitenden Stoffen und andere Umstände bieten, in so vollkommener Weise Herr zu werden, dass die synthetische Gewinnung von Zuckerarten, die Ueberführung der bekannten Zucker in andere Vertreter derselben Klasse und damit die Auffindung zahlreicher neuer Zuckerarten und die Klarlegung ihrer gegenseitigen Beziehungen in rascher Folge als Früchte seiner planvollen Untersuchungen geerntet wurden. Im Jahre 1887 gelang zuerst die Abscheidung einer einheitlichen, zur Zuckergruppe gehörigen Substanz (Acrose) auf synthetischem Wege, 1890 die Synthese von natürlichen Zuckerarten.

Unter der stattlichen Schaar der heute bekannten Zuckerarten gibt es eine grosse Zahl von Isomeriefällen, die lediglich auf der Verschiedenheit der räumlichen Atomanordnung beruhen; wir kennen z. B. zur Zeit nicht weniger als 13 verschiedene Zucker, denen sämmtlich die gleiche Structurformel:

$$CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH)CHO$$

zukommt. Zu einer klaren Uebersicht des Gebietes gehört mithin nothwendigerweise die Ermittelung der Configuration der einzelnen Zuckerarten: ein Problem, das in den neuesten Untersuchungen E. Fischer's in Angriff genommen und für eine grössere Zahl Einzelfälle gelöst ist.

I. Die einfachen Zuckerarten oder Monosaccharide.

Die Monosaccharide finden sich zum Theil fertig gebildet in der Natur (wie d-Glucose.)

Aus complicirteren natürlichen Kohlenhydraten (wie Rohrzucker, Milchzucker, Stärke, Cellulose, etc.) können wir sie durch hydrolytische Spaltung

darstellen, aus einfacheren Stoffen durch Synthese aufbauen. Für die Synthese bildet die Aldolcondensation das Mittel, z. B.:

$$CH_2(OH).CH(OH).CHO + CH_2(OH).COCH_2OH = CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH)CO.CH_2(OH).$$

Für die künstliche Bildung von Zuckerarten aus Verbindungen von gleicher Kohlenstoffzahl ist besonders wichtig die vorsichtige Oxydation der mehrwerthigen Alkohole mit verdünnter Salpetersäure, Brom und Soda und ähnlichen Mitteln, und die Reduction der Aldonsäuren in Form ihrer Lactone mit Natriumamalgam.

In der Natur finden sich die Monosaccharide nicht nur als solche und in Form complicirterer Kohlenhydrate, sondern auch in Form von esterartigen Verbindungen mit phenolähnlichen, aldehydartigen Körpern etc. gepaart; man bezeichnet solche Derivate der Zuckergruppe als „Glucoside"; sie können durch verdünnte Säuren oder Fermente gespalten werden, z. B.:

$$\underset{\text{Amygdalin.}}{C_{20}H_{27}NO_2} + 2H_2O = \underset{\text{Benzaldehyd.}}{C_7H_6O} + \underset{\text{Glucose.}}{2C_6H_{12}O_6} + HCN,$$

Die Structur der Monosaccharide ist bereits durch die oben gegebene Definition präcisirt. Es sei hervorgehoben, dass wir bis jetzt nur Zuckerarten mit normaler Kohlenstoffkette kennen. Man unterscheidet die Zuckerarten, welche eine Aldehydgruppe enthalten, als Aldosen von den Ketosen, deren Carbonylgruppe ketonartig gebunden ist. Unter den Ketosen kennt man bislang nur solche, deren Carbonylgruppe das zweite Glied von einem Ende der Kette gerechnet, bildet.

Die Monosaccharide sind neutrale, süss schmeckende, farblose und geruchlose Körper. Sie sind zum Theil in reinem Zustande gut krystallisirbar. Doch findet ihre Krystallisation häufig sehr langsam statt und wird namentlich durch Beimengungen leicht verzögert oder ganz verhindert. Sie lösen sich leicht in Wasser, schwer in absolutem Alkohol, nicht in Aether. In höherer Temperatur zersetzen sie sich zunächst unter Bräunung, später unter starker Verkohlung.

Die Zuckerarten sind sämmtlich optisch activ, so weit sie nicht Verbindungen zweier optisch entgegengesetzten Individuen sind.

Das optische Drehungsvermögen ist eine für die Charakterisirung der einzelnen Zuckerarten sehr wichtige Constante und wird auch vielfach zur Bestimmung des Procentgehaltes von Zuckerlösungen benutzt. Man verwendet zu den Beobachtungen jetzt allgemein homogenes gelbes Natriumlicht, führt sie bei der Normaltemperatur von 20° aus, und bezeichnet als specifische Drehung die Ablenkung in Kreisgraden, welche durch eine 1 *dm* lange, in 1 *ccm* 1 *g* active Substanz enthaltende Flüssigkeitsschicht bewirkt werden würde. Diese Grösse wird durch das Zeichen $[\alpha]_D$ angegeben. Häufig beobachtet man, dass die Drehung der Zuckerlösung einen wesentlich anderen Werth zeigt, wenn sie einerseits frisch bereitet ist oder andererseits 24 Stunden gestanden, beziehungsweise kurze Zeit aufgekocht ist; man bezeichnet die Erscheinung, dass das Drehungsvermögen allmählig abnimmt, als „Birotation" oder „Mehrdrehung", die umgekehrte, nicht so häufig beobachtete Erscheinung des Zunehmens als „Halbrotation", oder „Wenigerdrehung" und gibt in solchen Fällen die constant bleibenden Werthe (nach längerem Stehen oder Aufkochen) an.

Die Monosaccharide reduciren sämmtlich aus alkalischer Kupferoxydlösung (Fehling'sche Lösung) Kupferoxydul. Auch dieses Verhalten dient häufig zu quantitativen Zuckerbestimmungen; man kann hierbei titrimetrisch verfahren, indem man mit einer titrirten Kupferlösung arbeitet; oder man kann die Menge des reducirten Kupferoxydulgewichtes analytisch bestimmen, indem man es abfiltrirt, durch einen Wasserstoffstrom zu metallischem Kupfer reducirt und letzteres wägt.

Auf der Gegenwart von Hydroxylgruppen beruht die Fähigkeit der Zuckerarten, mit Basen — besonders den alkalischen Erden (Kalk, Strontium) — zu losen alkoholatartigen Verbindungen (Saccharaten) zusammenzutreten, die durch Kohlensäure wieder zerlegt werden.

Zahlreiche Reactionen sprechen für die Gegenwart einer Carbonylgruppe im Molecül der Monosaccharide.

Ausserordentlich wichtig für die Chemie der Zuckerarten sind die Verbindungen geworden, welche durch Einwirkung von Phenylhydrazin entstehen. Die Reaction verläuft zunächst, wie bei gewöhnlichen Aldehyden und Ketonen, unter Bildung der entsprechenden Hydrazone, z. B.

$$CH_2(OH)CH(OH)CH(OH)CH(OH)CH(OH)CH : N . NHC_6H_5.$$

Die Hydrazone sind indess in den meisten Fällen in Wasser leicht löslich und daher nicht leicht abzuscheiden. Wenn man aber überschüssiges Phenylhydrazin in verdünnter essigsaurer Lösung bei Wasserbadwärme einige Zeit auf die Zuckerarten wirken lässt, so geht die Reaction weiter, und zwar in der Weise, dass die der ursprünglichen Carbonylgruppe benachbarte Carbinolgruppe oxydirt wird und so eine neue Carbonylgruppe entsteht. Diese neue Carbonylgruppe reagirt nun gleich mit dem überschüssigen Phenylhydrazin, wodurch ein „Osazon" entsteht, z. B.

$$\begin{array}{rl} CH_2(OH)CH(OH)CH(OH)CH(OH)C & -CH \\ \| & \;\;\| \\ C_6H_5NH . N & \;\;N . NHC_6H_5. \end{array}$$

Diese Osazone nun — gelbgefärbte krystallinische Verbindungen — sind im Wasser fast unlöslich, fallen daher selbst aus den verdünntesten Lösungen heraus und sind infolgedessen zur Abscheidung der Zuckerarten aus Lösungen sowie zu ihrem Nachweis besonders geeignet. Da sie sich durch Schmelzpunkt, Löslichkeit und optisches Verhalten von einander unterscheiden, können sie auch zweckmässig zur Charakterisirung der einzelnen Zuckerarten benützt werden.

Von besonderer Wichtigkeit sind die Zersetzungen, welche die Zuckerarten unter der Einwirkung von Mikroorganismen — durch „Gährung" — erleiden. Von Hefepilzen werden gewisse Zuckerarten unter geeigneten Bedingungen rasch zu Alkohol und Kohlensäure vergohren:

$$C_6H_{12}O_6 = 2\ C_2H_6O + 2\ CO_2.$$

Sehr interessante Verschiedenheiten haben sich in Bezug auf die Gährungsfähigkeit der einzelnen Monosaccharide ergeben; nur Zucker von der Zusammensetzung $C_3H_6O_3$, $C_6H_{12}O_6$, $C_9H_{18}O_9$ (Triosen, Hexosen, Nonosen) vergähren rasch, während Pentosen, Heptosen, Octosen diese Eigenschaft nicht zukommt. Unter dem Einflusse von Spaltpilzen erleiden die Zuckerarten Gährungen anderer Art; hierher gehören die „Milchsäuregährung" und „Buttersäuregährung"; durch die sogenannte „schleimige Gährung", infolge welcher Wein und Bier zuweilen zähe werden, wird Traubenzucker in eine gummiartige Substanz unter gleichzeitiger Bildung von Mannit umgewandelt.

Pentosen.

In den Pentosen begegnen wir Substanzen, die — wenn auch bisher nicht als frei vorkommend in der Natur beobachtet — doch zu den natürlichen Producten u. zw. vegetabilen, in naher Beziehung stehen und jedenfalls für den Aufbau gewisser Pflanzensubstanzen von grosser Bedeutung sind. Um ihre Charakterisirung, die Erkenntnis ihrer chemischen Natur und ihre Bedeutung haben sich namentlich Kiliani und Tollens Verdienste erworben. Man gewinnt sie aus complexeren Kohlenhydraten, besonders aus Gummiarten, durch hydrolytische Spaltung.

Die Pentosen sind durch Hefe nicht vergährbar. Bei der Destillation mit starken Säuren liefern sie das mit Wasserdampf leicht flüchtige Furfurol in grosser Menge. Da letztere Substanz nun durch Farbenreactionen leicht nachzuweisen ist, auch quantitativ bestimmt werden kann, so kann man die „Furfurolreaction" als Kennzeichen für die Abspaltung von Pentosen aus Kohlenhydraten benutzen. So hat man nachgewiesen, dass aus Kleie, Biertrebern, Holz, Jute, Stroh, Loohfah, Rübenschnitzeln, Baumwollsamenschalen etc. beim Kochen mit Säuren Pentosen gebildet werden; es erhellt daraus die Bedeutung der Pentosen namentlich als Baumaterial für die Grundstoffe der pflanzlichen Gewebe.

Die zur Zeit bekannten Pentosen sind sämmtlich Aldosen.

Arabinosen, $C_5H_{10}O_5 = CH_2(OH)[CH(OH)]_3CHO$. Gewöhnliche Arabinose (Pectinzucker), l-Arabinose wurde 1869 von Scheibler entdeckt und wird am besten durch Kochen von Kirschgummi mit 2 procentiger Schwefelsäure dargestellt. Sie krystallisirt in hübschen Prismen, schmilzt bei 160°, schmeckt süss, ist stark rechtsdrehend und zeigt

Mehrdrehung. — d-Arabinose ist künstlich durch Abbau des Traubenzuckers gewonnen; unter den Pentosen ist sie bis jetzt die einzige synthetisch herstellbare Verbindung. Sie ist stark linksdrehend.

Ribose ist aus Arabinose durch räumliche Umlagerung als farbloser Sirup erhalten worden.

Xylose (Holzzucker) — ebenfalls stereoisomer mit Arabinose — ist 1886 von F. Koch entdeckt, wird aus Holzgummi durch Kochen mit verdünnten Säuren erhalten, krystallisirt in Prismen, schmilzt zwischen 140° und 160°, ist schwach rechtsdrehend, zeigt sehr starke Mehrdrehung,

Rhamnose $C_6H_{12}O_5 = CH_3[CH(OH)]_4CHO$ — früher irrthümlich Isodulcit genannt — ist jetzt als eine Methylpentose erkannt. Sie entsteht aus verschiedenen Glucosiden durch Hydrolyse, krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in schönen, glänzenden, starksüss schmeckenden Krystallen, schmilzt wasserfrei bei 93°, ist in wässeriger Lösung schwach rechtsdrehend, in alkoholischer Lösung linksdrehend.

Mit der Rhamnose isomer ist die **Fucose**, ein aus Seetang durch Hydrolyse erhältlicher Zucker. Fucose krystallisirt in mikroskopischen Nadeln, ist sehr stark linksdrehend, zeigt bedeutende Mehrdrehung und liefert bei der Destillation mit Salzsäure Methylfurfurol.

Hexosen.

Die Gruppe der Hexosen oder Glucosen umfasst die wichtigsten und bestgekannten Zuckerarten; die seit langer Zeit bekannten natürlichen Zuckerarten — Traubenzucker, Fruchtzucker, Galactose — gehören ihr an; in neuester Zeit sind ihnen zahlreiche künstliche Zuckerarten zugesellt, deren eine — die d-Mannose — dann auch als Bestandtheil von Naturproducten aufgefunden wurde. Bis vor wenigen Jahren noch galten die Hexosen als die einfachsten Zuckerarten und als die Grundlage aller Kohlenhydrate; wenn heute noch die Hexosen als eigentliche Zuckerarten unterschieden werden, so ist dies nur durch die Tradition, nicht durch ihre chemische Natur gerechtfertigt.

d-Mannose, $C_6H_{12}O_6 = CH_2(OH)[CH(OH)]_4CHO$, entsteht neben d-Fructose durch vorsichtige Oxydation des d-Mannits und ist auf diesem Wege zuerst erhalten worden; kurze Zeit darauf fand man, dass sie auch durch Hydrolyse natürlicher Kohlenhydrate — Salepschleim und Reservecellulose — gewonnen werden kann. Ein an Reservecellulose reichhaltiges und billiges Material sind die Spähne, welche bei der Fabrication von Knöpfen aus der Steinnuss abfallen; aus diesen kann durch Erhitzen mit verdünnten Säuren leicht die d-Mannose erhalten werden. Sie bildet eine harte, leicht zerreibliche, zerfliessliche Masse, ist in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol selbst in der Hitze schwer löslich, in Aether unlöslich, dreht nach rechts und gährt leicht mit Bierhefe. — l-Mannose ist aus l-Arabinose erhalten worden; sie ist der d-Mannose durchaus ähnlich, aber optisch entgegengesetzt; sie ist schwer vergährbar. — i-Mannose vergährt mit Bierhefe partiell, indem die d-Mannose verzehrt wird.

d-Glucose ist neben d-Fructose das wichtigste natürliche Monosaccharid; ihres reichlichen Vorkommens in den Weintrauben wegen wird sie gewöhnlich als „Traubenzucker“ bezeichnet, mit Rücksicht auf den Sinn ihres Drehungsvermögens wurde sie früher häufig als Dextrose von dem linksdrehenden Fruchtzucker unterschieden. d-Glucose findet sich überaus häufig mit d-Fructose zusammen in der Natur, so namentlich in den süssen Früchten, aber auch in Samen, Wurzeln, Blättern, Blüthen etc.; wichtig ist ferner ihr Auftreten im Harn bei Diabetes. Hydrolytisch entsteht sie aus vielen Glucosiden und Polysacchariden. Die d-Glucose krystallisirt aus Alkohol oder auch aus concentrirter wässeriger Lösung bei 30—35°, wasserfrei in feinen Nadeln oder harten Krusten vom Schmelzpunkte 146°, bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt sie aus wässeriger Lösung mit 1 Mol. Wasser in Täfelchen, die zu Warzen vereinigt sind. Traubenzucker schmeckt weniger süss als Rohrzucker, ist in Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol kaum löslich, ist stark rechtsdrehend und zeigt bedeutende Mehrdrehung; er vergährt mit Bierhefe leicht und vollständig.

l-Glucose ist ebenso wie l-Mannose aus l-Arabinose gewonnen worden, ist der d-Glucose sehr ähnlich, aber optisch entgegengesetzt und vergährt nicht mit Bierhefe oder doch nur sehr langsam.

i-Glucose ist als farbloser Sirup erhalten worden, vergährt partiell, indem die d-Glucose verschwindet.

Gulosen sind künstlich gewonnene Zuckerarten genannt worden, welche zu den Glucosen stereochemisch in derartiger Beziehung stehen, dass die endständigen Gruppen — die primäre Alkoholgruppe und die Aldehydgruppe — vertauscht sind, während sonst das Molecül unverändert ist:

$$COH - CH(OH) - CH(OH) - CH(OH) - CH(OH) - CH_2(OH) \text{ Glucose}$$
$$CH_2(OH) - CH(OH) - CH(OH) - CH(OH) - CH(OH) - CHO \text{ Gulose.}$$

d-Gulose ist als farbloser Sirup erhalten und als nicht oder jedenfalls sehr schwer vergährbar befunden worden. — l-Gulose schmeckt süss, dreht ganz schwach nach rechts und ist nicht vergährbar.

d-Galactose, $C_6H_{12}O_6$, entsteht neben d-Glucose durch Hydrolyse des Milchzuckers, ferner wird sie durch Hydrolyse mancher anderer Kohlenhydrate, z. B. gewisser Gummisorten, auch durch Spaltung des aus Gehirnsubstanz erhältlichen Cerebrins (daher auch Cerebrose) gebildet. Sie krystallisirt in mikroskopischen Sechsecken, schmilzt bei 168°, ist stark rechtsdrehend, zeigt Mehrdrehung. — i-Galactose bildet harte farblose Krystallkrusten und schmilzt bei 140 bis 142°. Lässt man sie vergähren, so wird die d-Galactose verzehrt und man erhält die l-Galactose, welche der d-Galactose sehr ähnlich ist.

Sorbinose, Sorbin, $C_6H_{12}O_6$: findet sich im Safte der Vogelbeeren (Sorbus Aucuparia), krystallisirt in rhombischen Krystallen, die ein specifisches Gewicht von 1.654 besitzen, in Alkohol unlöslich, in Wasser löslich sind und links drehen. Alkalische Kupferlösung wird durch Sorbin leicht reducirt. Mit Salpetersäure oxydirt, gibt es Oxalsäure, Traubensäure und rechtsdrehende wie inactive Weinsäure.

Die bis jetzt besprochenen Hexosen sind sämmtlich Aldosen. Es erübrigt noch die Ketose Fruchtzucker.

d-Fructose (Fruchtzucker, Lävulose) ist schon als die den Traubenzucker in den meisten süssen Früchten begleitende Zuckerart angeführt worden. Ein Gemisch gleicher Mengen von Traubenzucker und Fruchtzucker ist der sogenannte Invertzucker, welcher durch Hydrolyse des Rohrzuckers entsteht. Im Honig findet sich ein natürlicher Invertzucker. Die Abscheidung des schwer krystallisirbaren Fruchtzuckers aus dem Invertzucker ist sehr mühselig. Man wendet daher heute zur Darstellung des Fruchtzuckers stets einen hydrolytischen Process an, der lediglich d-Fructose entstehen lässt: durch Erwärmen von Inulin mit schwach säurehaltigem Wasser kann man leicht reinen Fruchtzucker gewinnen.

Fruchtzucker schiesst aus alkoholischer Lösung in harten, wenig hygroskopischen, wasserfreien Krystallen an. Fruchtzucker dreht stark nach links, stärker als Traubenzucker nach rechts, daher ist Invertzucker schwach linksdrehend. Fruchtzucker vergährt leicht und vollständig mit Bierhefe. Durch Einwirkung geringer Säuremengen in concentrirter wässeriger Lösung wird Fruchtzucker in dextrinartige Producte verwandelt.

i-Fructose — die inactive Modification des Fruchtzuckers — ist eine Substanz von historischem Interesse: sie ist diejenige Zuckerart, welche zuerst aus synthetisch herstellbaren Ausgangsmaterialien in einheitlichem Zustande abgeschieden ist. Drei Wege haben zur directen Synthese der Zuckerarten gedient:

1. Polymerisation des Formaldehyds.
2. Addition von Brom an Acroleïn und Zersetzung des entstandenen Acroleïndibromids mit Barytwasser (E. Fischer und Tafel).
3. Einwirkung von Alkali auf die durch Oxydation von Glycerin erhältliche Glycerose (E. Fischer und Tafel).

Aus den durch diese Reactionen gebildeten Gemischen kann man die Zuckerarten in Form ihrer Osazone abscheiden.

II. Die spaltbaren Zuckerarten oder zuckerähnlichen Polysaccharide.

Die zuckerähnlichen Polysaccharide kommen fertig gebildet in der Natur vor, wie Rohrzucker, Milchzucker, Raffinose u. s. f. Man erhält sie ferner aus complicirteren Kohlenhydraten durch partielle hydrolytische Spaltung und kann sie endlich aus Monosacchariden durch Anhydrisirung gewinnen.

Gleich den Monosacchariden sind sie neutrale, süss schmeckende, farblose Verbindungen, welche in Wasser leicht löslich sind; sie sind in der Regel durch grössere Krystallisationsfähigkeit als die Monosaccharide ausgezeichnet.

Unter der Einwirkung verdünnter Säuren in der Wärme oder auch unter der Einwirkung gewisser ungeformter Fermente schon in der Kälte erleiden alle Polysaccharide eine hydrolytische Spaltung in Monosaccharide.

Man hat diesen Vorgang der hydrolytischen Spaltung von Polysacchariden zuerst und am eingehendsten beim Rohrzucker untersucht; in diesem Falle führt er von dem rechtsdrehenden Rohrzucker zu einem Gemisch von gleichen Theilen der rechtsdrehenden d-Glucose und der stärker linksdrehenden d-Fructose, also zu einem linksdrehenden Gemenge; wegen dieser Umkehrung des Drehungsvermögens bei dem wichtigsten Beispiel der hydrolytischen Spaltung bezeichnet man die Reaction häufig als „Inversion“, das Reactionsproduct als „Invertzucker“.

Rohrzucker (Saccharose) $C_{12}H_{22}O_{11}$, ist im Pflanzenreiche sehr verbreitet, findet sich z. B. neben Monosacchariden in manchen Früchten, wie Ananas und Erdbeeren; in besonders grosser Menge aber ist er in den Wurzeln der Zuckerrübe (bis 16%), in den Stengeln der Zuckerhirse und des Zuckerrohres (15—20%) enthalten. Rohrzucker bildet grosse, klare, monokline Krystalle, ist in Wasser sehr leicht löslich, in starkem Alkohol schwer löslich, und dreht stark nach rechts. Rohrzucker schmilzt gegen 160° und erstarrt dann wieder zu einer amorphen glasartigen Masse; durch stärkeres Erhitzen bräunt er sich und bildet zunächst unter Zersetzung das sogenannte „Caramel“, dann verkohlt er unter Entwickelung von Gasen und Dämpfen. Er reducirt nicht alkalische Kupferoxydlösung, ist nicht direct gährungsfähig, reagirt nicht mit Phenylhydrazin und wird durch verdünnte Alkalien nicht verändert. Bei der Hydrolyse (Inversion) liefert er ein Gemenge von gleichen Theilen d-Glukose und d-Fruktose (Invertzucker), welches nun Fehling'sche Lösung reducirt und von Alkali unter Gelbfärbung zersetzt wird.

Unter den Verbindungen des Rohrzuckers mit Basen (Saccharaten) sind für die technische Abscheidung des Zuckers namentlich wichtig die Saccharate der alkalischen Erden. Man erhält das Monocalciumsaccharat, $C_{12}H_{22}O_{11}, CaO + 2 HO_2$, und das Dicalciumsaccharat, $C_{12}H_{22}O_{11}, 2 CaO$, wenn man in Zuckerlösungen die entsprechenden Mengen Kalk löst und darauf mit Alkohol fällt, als Niederschläge, welche sich in kaltem Wasser leicht lösen. Beim Kochen ihrer Lösungen fällt das sehr schwer lösliche Tricalciumsaccharat, $C_{12}H_{22}O_{11}. 3 CaO + 3 H_{20}$ aus.

Milchzucker (Lactose), $C_{12}H_{22}O_{11}$, kommt in der Milch der Säugethiere und des Menschen in einem Betrage von 3—6% vor und wird aus den „Molken“ — der Flüssigkeit, welche nach Abscheidung des Caseïns und des Fettes aus der Milch zurückbleibt — durch Abdampfen zur Krystallisation dargestellt. Er schiesst in grossen, weissen, harten Krystallen mit 1 Mol. H_2O an, löst sich leicht in Wasser, ist stark rechtsdrehend und zeigt starke Mehrdrehung. Der krystallwasserhaltige Milchzucker gibt sein Wasser weder über Schwefelsäure noch bei 100° ab, kann aber bei 130° entwässert werden; bei höherer Temperatur färbt sich Milchzucker unter Zersetzung und schmilzt bei etwa 200°. Wasserfreier Milchzucker zeigt je nach den Bereitungs-

weisen Verschiedenheiten über das anfängliche Drehungsvermögen; unter gewissen Umständen erhält man ihn weniger drehend, unter anderen Umständen mehrdrehend. Milchzucker reducirt FEHLING'sche Lösung, färbt sich mit Alkalien leicht gelb und scheint nicht direct der alkoholischen Gährung fähig zu sein. Durch Hydrolyse zerfällt er in d-Glucose und d-Galactose.

Maltose, Maltobiose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, entsteht aus Stärke durch Einwirkung der Malzdiastase und anderer Fermente und ist daher von besonderer Bedeutung für die Praxis derjenigen Gährungsgewerbe, welche von stärkehaltigen Rohstoffen ausgehen; sie stellt den gährungsfähigen Zucker der Kartoffel- und Getreidebranntweinmaischen und der Bierwürzen dar. Sie bildet feine, weisse Nadeln, krystallisirt mit 1 Molecül Krystallwasser, das bei 100° entweicht, ist in Wasser leicht löslich, stark rechtsdrehend und zeigt Wenigerdrehung. Sie reducirt FEHLING'sche Lösung, wird durch Alkalien leicht zersetzt, gährt mit Hefe leicht und vollständig, wird von Diastase und Invertin nicht verändert und liefert bei der Hydrolyse durch verdünnte Säuren lediglich d-Glucose.

Isomaltose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, entsteht synthetisch aus der Glucose durch längere Einwirkung von rauchender Salzsäure bei 10—15° neben dextrinartigen Producten, findet sich daher im technischen Stärkezucker; sie wird auch bei der Einwirkung von Diastase auf Stärke gebildet, und zwar besonders reichlich bei 65—70° und nicht zu grossem Ueberschuss an Diastase; daher bildet sie einen Bestandtheil des gedarrten Malzes und der Bierwürze; da sie nur sehr langsam vergährt, indem sie wahrscheinlich erst sehr allmählig durch das Invertin der Hefe verändert wird, ist sie auch nach der Gährung noch im Biere enthalten und scheint von grosser Bedeutung für die Eigenschaften des Bieres zu sein. Die Isomaltose schmeckt intensiv süss, beginnt schon bei 65° in gelbbraune, ebenfalls noch süss schmeckende Röstproducte überzugehen — das „Röstaroma des Darrmalzes“ wird hierdurch bedingt —, während bei höherer Temperatur dunkelbraune Röstproducte von bitterem Geschmack entstehen. Sie ist stark rechtsdrehend. Durch Diastase wird sie vollständig in Maltose übergeführt.

Meletriose oder **Raffinose** (Melitose), $C_{18}H_{32}O_{16}$, findet sich in geringer Menge in der Rübe und häuft sich bei der Zuckerfabrication aus Rüben in der Melasse an; sie krystallisirt dann mit Rohrzucker in eigenthümlichen spitzen Krystallen. Sie ist ferner aus Baumwollsamen (daher auch Gossypose), aus der Eucalyptus-Manna (Eucalyptuszucker), und aus Gerste gewonnen worden. Raffinose krystallisirt mit 5 Molecülen H_2O in dünnen Nadeln oder Prismen, wird bei langsamem Erhitzen bis gegen 100° wasserfrei, schmilzt wasserfrei bei 118—119°, löst sich leicht in Wasser, auch ziemlich leicht in Methylalkohol, dagegen kaum in Aethylalkohol und ist stark rechtsdrehend. Da sie bedeutend stärker als Rohrzucker dreht, so kann natürlich raffinosehaltiger Rübenzucker eine Drehung zeigen, die bei der Berechnung, die sich auf das Drehungsvermögen des Rohrzuckers gründet, eine Zahl von über 100% liefert (Pluszucker.) Raffinose ist gegen Alkalien und FEHLING'sche Lösung indifferent und kann mit Hefe vollständig vergohren werden. Bei der Hydrolyse zerfällt sie zunächst in d-Fructose und Melebiose, welch' letztere dann in d-Glucose und Galactose gespalten wird.

Melezitose, Lärchenzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$, im Safte der Lärche (franz. Mélèze) vorkommend, bildet mit 1 Molecül H_2O glänzende Krystalle, weniger süss als Rohrzucker, leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, nicht in Aether, stärker als Rohrzucker rechtsdrehend, bei 140° schmelzend und dann glasartig erstarrend; mit verdünnter H_2SO_4 entsteht Glucose, mit HNO_3 Oxalsäure; M. gährt nicht, reducirt FEHLNG's Lösung nicht und wird mit Alkalien erhitzt nicht braun.

Mycose, Trehalose, ein in verschiedenen Pilzen (Boletus edulis, Mucor mucedo, Mutterkorn, Fungus Sambuci u, a.), sowie in der orientalischen Trehala, welche aus Néstern pflanzlichen Ursprungs eines Rüsselkäfers besteht, vorkommender Zucker von der Formel $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$, welcher nach SACHSE aus dem Mutterkorn in rhombischen

Krystallen erhalten werden kann, die leicht in Wasser, weniger leicht in Alkohol, nicht in Aether löslich sind und bei 100° schmelzen. Die geschmolzene Masse gibt bei 130° 2 Mol. Wasser ab, wird dann wieder fest, schmilzt bei 210° abermals und bräunt sich bei noch stärkerem Erhitzen. Das Drehungsvermögen der Mycose aus Mutterkorn ist $\alpha = +173°$, das der M. aus der Trehala $\alpha = +199°$. Die M. reducirt alkalische Kupferlösung nicht und wird durch Alkalien nicht verändert; durch verdünnte Säuren wird sie in gährungsfähigen Zucker übergeführt.

Die folgenden noch wenig untersuchten Kohlenhydrate, deren Eigenschaften auf ein hohes Moleculargewicht deuten und theilweise schon an die amorphen, nicht zuckerähnlichen Kohlenhydrate erinnern, können auf Grund der bei der Analyse erhaltenen Zahlen als Hexasaccharide $C_{36}H_{62}O_{31}$ aufgefasst werden.

Gentianose ist aus der Wurzel von Gentiana lutea erhalten, schmeckt kaum süss, schmilzt bei 210°, ist in Wasser leicht löslich und rechtsdrehend; sie reducirt FEHLING'sche Lösung nicht, gährt aber mit Hefe und liefert einen linksdrehenden Invertzucker.

Lactosin wird aus der Wurzel von Sileve vulgaris und anderen Caryophyllaceen erhalten. Es scheint in einer amorphen und einer krystallisirten Modification zu existiren. Es bildet schon mit wenig Wasser eine klare Lösung, die wie Dextrinlösung klebt; es ist stark rechtsdrehend und reducirt FEHLING'sche Lösung bei kurzem Kochen nicht. Bei der Hydrolyse liefert es ein Zuckergemenge, das etwa zur Hälfte aus der Galactose besteht.

Stachyose findet sich sehr reichlich in den Wurzelknollen von Stachys tubifera, bildet tafelartige, glänzende, wasserhaltige Krystalle, deren Zusammensetzung der Formel $C_{18}H_{32}O_{16} + 3H_2O$ oder $C_{36}H_{62}O_{31} + 7H_2O$ entsprechen. Sie schmeckt sehr schwach süss, löst sich sehr leicht in Wasser, ist rechtsdrehend, reducirt FEHLING'sche Lösung nicht und liefert bei der Hydrolyse d-Galactose, d-Fructose und d-Glucose.

III. Die nicht zuckerähnlichen Polysaccharide.

Die im vorigen Abschnitte als „zuckerähnliche Polysaccharide" zusammengefassten Anhydride der einfachen Zuckerarten verdienen das Prädicat „zuckerähnlich" insofern, als sie in Wasser leicht löslich und krystallisirbar sind und süssen Geschmack besitzen. Ihnen kann man eine Gruppe von Substanzen gegenüber stellen, welche sich als Polysaccharide ebenfalls dadurch erweisen, dass sie durch hydrolytische Spaltung in Monosaccharide zerlegt werden können, welche in ihren äusseren Eigenschaften aber durchaus nicht mehr an die einfachen Zuckerarten erinnern; sie besitzen kaum noch Krystallisationsfähigkeit; zum Theil sind sie nur amorph erhalten worden, zum Theil in sogenannten Sphärokrystallen — krystallinische Aggregate von knollig-rundlichen Formen, die aus radial gestellten, nach einem gemeinschaftlichen Centrum zusammenlaufenden Elementen zusammengesetzt sind; sie zeigen keinen süssen Geschmack mehr, sind zum Theil noch in Wasser löslich, zum Theil quellen sie aber auch nur in heissem Wasser auf oder sind ganz wasserunlöslich.

Zu dieser Gruppe der „nicht zuckerähnlichen Polysaccharide" gehören Substanzen von grösster physiologischer Bedeutung: die Stärke und Cellulose, die Gummiarten und Pflanzenschleime.

Trotzdem diese Stoffe Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen, sind unsere Kenntnisse derselben doch noch weit davon entfernt, einen klaren Ueberblick über die Gruppe zu ermöglichen. Es liegt das einmal an den experimentellen Schwierigkeiten, welche stets mit der Bearbeitung amorpher Substanzen verknüpft sind, dann aber auch daran, dass erst die neueste Zeit Klarheit gebracht hat über die Natur der aus diesen complexen Polysacchariden entstehenden Spaltungsproducte, d. h. über die Natur der einfachen Zuckerarten.

Einstweilen können wir über die Natur der nicht zuckerähnlichen Kohlenhydrate nicht viel mehr angeben, als sich aus der Untersuchung ihrer hydrolytischen Spaltung — ihrer Verzuckerung — ergibt: wir erfahren dadurch, welche Monosaccharidreste der einzelnen anhydridartig verknüpften Glieder ihr Molecül bilden.

Man bezeichnet gegenwärtig diese complexeren Kohlenhydrate zuweilen mit Namen, welche die Natur der bei der Hydrolyse entstehenden Zuckerarten andeuten, z. B. Xylan, Galactan, Pentosan u. s. f.

1. Stärke und ähnliche Kohlenhydrate.

Stärke (*Amylum*) $C_6H_{10}O_5$, eine Substanz, welche man in den verschiedensten Organen des Pflanzenkörpers in Form von Körnchen, die organisirte Structur besitzen, findet. Schon beim Assimilationsprocess sieht man

sie im Chlorophyllkorn entstehen. Die durch den Assimilationsprocess gebildete Stärke wandert in gelöster Form aus den assimilirenden Organen in andere Gewebetheile. Sie wird dann als Bildungsstoff zum Aufbau der Pflanzensubstanz entweder sogleich benutzt, oder wenn der Verbrauch zum Zwecke des Wachsthums der Pflanze gegen die erzeugte Kohlenhydratmenge zurückbleibt, so lagert sich zumeist der Kohlenhydratvorrath wieder in Form von Stärke als Reservestoff ab; so finden wir Stärke besonders reichlich in vielen Knollen, Wurzeln und Samen, welche daher auch zur Gewinnung der Stärke dienen. Sie wird gewonnen aus den Getreidekörnern: Weizen, Reis und Mais; aus den Wurzelknollen der Kartoffel, Batate, Canna; aus den Wurzelstöcken von Maranta, Manihot, Curcuma; aus dem Mark der Sagopalme, aus der Frucht der Banane und Rosskastanie. In grösster Menge dient sie, nicht isolirt, als Nahrungsmittel, oder in der Gerste zur Bier-, in der Kartoffel und im Roggen zur Spiritusfabrikation.

Die Form und Grösse der Stärkekörner ist sehr wechselnd, je nach ihrem Vorkommen; Kartoffelstärke z. B. bildet ovale Körnchen von durchschnittlich 0,07 *mm* Grösse, enthält aber auch grössere Körnchen. Weizenstärke dagegen enthält hauptsächlich kreisrunde Körnchen, einerseits kleinere von 0,005—0,007 *mm* Durchmesser, andererseits grössere von 0,02—0,04 *mm*, während Körnchen von mittlerer Grösse sich verhältnismässig selten finden. Die Stärkekörner zeigen häufig eine deutliche und charakteristische Schichtung um einen im Inneren befindlichen Kern; bei den Kartoffelstärkekörnern liegt dieser Kern meist nach dem schmäleren Ende hin verschoben, und die Schichtung ist daher excentrisch, während bei den Weizenkörnern der Kern in der Mitte liegt, und die Schichtung concentrisch ist. Im polarisirten Licht zeigen die Stärkekörner ein schwarzes Kreuz und erweisen sich dadurch als doppeltbrechend.

Wenn man Stärke mit kalten, verdünnten Säuren oder diastatischen Fermenten behandelt, so geht sie grösstentheils in Lösung; ein kleinerer Theil bleibt ungelöst zurück. Diese Erscheinung wurde von C. Nägeli dadurch erklärt, dass in den Stärkekörnern neben der eigentlichen, als Granulose bezeichneten Stärkesubstanz eine widerstandsfähigere Substanz — die Stärkecellulose — angenommen wurde. Neuere Untersuchungen haben indess wahrscheinlich gemacht, dass jener Rückstand nicht ursprünglich vorhandene Substanz, sondern ein durch Fermente oder Säuren entstehendes Umwandlungsproduct darstellt, das sich unter besonderen physiologischen Verhältnissen auch schon in den Stärkekörnern selbst anhäufen kann.

Die elementare Zusammensetzung der Stärke entspricht der Formel $C_6H_{10}O_5$, die aber sicher keine Molecularformel ist, sondern noch mit einem zur Zeit nicht sicher bekannten Factor zu multipliciren ist.

Stärke enthält im lufttrockenen Zustande 10—12% Wasser. In kaltem Wasser ist sie so gut wie unlöslich. Beim Erwärmen mit Wasser quellen die Stärkekörner auf, platzen und bilden den sogenannten Stärkekleister. Behandelt man ungelatinirte Stärke mit kalter, verdünnter Mineralsäure einige Tage, so verwandelt sie sich in lösliche Stärke (*Amylum solubile*), welche sich in heissem Wasser ohne Kleisterbildung löst.

Stärke ist besonders charakterisirt durch die blaue Farbe, welche sie mit Jod liefert, und kann durch diese Reaction, die bekanntlich auch als Indicator in der Jodometrie dient, leicht erkannt werden.

Die wichtigste Umwandlung der Stärke ist der Process ihrer hydrolytischen Spaltung — ihre Verzuckerung. Ueber die Endproducte dieses Processes, welcher täglich in den Spiritusbrennereien und Bierbraureien in grösstem Massstabe ausgeführt wird, herrscht kein Zweifel mehr; über seinen Verlauf dagegen ist man noch immer nicht zu unbestrittenen Resultaten gekommen.

Es kann als sicher gelten, dass bei der Verzuckerung durch Erhitzen mit verdünnten Säuren als einziges Monosaccharid die d-Glucose gebildet wird. Dagegen bleibt die Hydrolyse durch Diastase unvollständig, sie bildet Disaccharide, Maltose und Isomaltose. Das Serum des Blutes enthält ein Enzym, das Stärke zu d-Glucose verzuckert. Unter bestimmten Bedingungen kann man durch verdünnte Säuren Stärke fast quantitativ in Traubenzucker überführen. Unter anderen Bedingungen aber erhält man neben dem Zucker gummiartige Körper, Dextrine, welche als Zwischenproducte bei dem Zerfall des Stärkemolecüls in Zuckermolecüle aufgefasst werden. Derartige Dextrine entstehen ferner stets in beträchtlicher Menge, neben Zucker, bei der Einwirkung von Diastase auf Stärke.

Inulin $(C_6H_{10}O_5)_x + H_2O$, findet sich in gelöster oder aufgequollener Form in vielen Compositen und spielt in diesen Pflanzen die Rolle eines

Reservestoffes, ähnlich wie bei anderen Pflanzen die Stärke. Es stellt ein weisses Pulver dar, welches aus kleinen doppeltbrechenden Sphärokrystallen besteht, ist in warmem Wasser sehr leicht löslich, dreht links, gibt mit Jod keine Färbung und wird von Diastase kaum verändert. Beim Erhitzen für sich oder in Glycerinlösung gibt es dextrinartige Producte. Durch verdünnte Säuren wird es viel leichter hydrolysirt als Stärke und liefert hierbei die Fructose.

Glykogen, Leberstärke, $(C_6H_{10}O_5)$, ist ein stärkeähnliches Kohlenhydrat, welches im thierischen Organismus verbreitet ist. Es findet sich in den Muskeln und verschwindet darin während der Arbeit oder beim Hungern; besonders reichlich ist es in der Leber gesunder Thiere aufgespeichert, namentlich nach dem Genuss stärkehaltiger oder zuckerhaltiger Nahrung; es ist der Reservestoff, in welchen der thierische Organismus die überschüssig zugeführten Kohlenhydrate verwandelt, um bei später zu verrichtenden Functionen wieder daraus durch Spaltung Zucker zu erzeugen und dem Blute zuzuführen. Glycogen findet sich in fast allen embryonalen Geweben, ferner in den Austern und anderen Wirbellosen, auch in vielen Pilzen. Es ist ein weisses, amorphes Pulver, das in warmem Wasser leicht zu einer opalisirenden Flüssigkeit löslich ist; die Lösung färbt sich mit Jod roth bis braun und ist sehr stark rechtsdrehend. Durch diastatische Fermente und durch Säuren wird Glycogen gespalten unter Bildung von Dextrinen, Maltose, beziehungsweise d-Glucose.

2. Dextrine und Gummiarten.

Dextrine. Dextrine aus Stärke. Die Bildung dieser Substanzen durch Einwirkung von Säuren und von Diastase ist oben bereits besprochen. Es sind wahrscheinlich verschiedene Dextrine zu unterscheiden, die sich je nach den Bedingungen der hydrolytischen Spaltung bilden; die einzelnen Dextrinarten, wie Erythrodextrin, Achroodextrin, Maltodextrin werden indess nicht allgemein als bestimmte chemische Individuen anerkannt. In krystallinischer Form ist ein nach sehr langer (monatelanger) Einwirkung von kalter verdünnter Mineralsäure auf Stärke zurückbleibendes Product — das Amylodextrin — isolirt.

Die Dextrine sind in Wasser löslich, drehen stark rechts, geben mit Jod theils keine Färbung, theils Rothfärbung und liefern bei der Hydrolyse Traubenzucker. Sie sind nicht direct gährungsfähig.

Das gewöhnliche Dextrin (Stärkegummi) wird fabriksmässig durch Rösten von Stärke in rotirenden Eisentrommeln oder durch Erhitzen auf 140—150° mittelst gespannten Dampfes (sogenanntes Röstgummi, Leiocom, Gommeline), ferner durch Behandeln der Stärke mit verdünnten Säuren, Trocknen und Erhitzen gewonnen. Je nach der Darstellung bildet das Dextrin ein gelbliches bis rein weisses Pulver oder gelbliche, dem arabischen Gummi ähnliche Stücke. Es ist stark klebend, wird daher in der Technik vielfach als billiges Klebemittel zur Appretur, als Verdickungsmittel für Farben und Beizen etc. verwendet. Medicinisch dient es zur Herstellung von Dextrinverbänden.

Gummi und Pflanzenschleim. Natürliche Gummiarten, Pflanzenschleime und ähnliche Kohlenhydrate. Als Gummiarten bezeichnet man gewisse Pflanzenproducte, welche zuweilen in compacter Form als amorphe durchscheinende Massen zur Ausscheidung gelangen (wie Gummi arabicum) oder durch verdünnte Alkalien aus Pflanzentheilen ausgezogen und aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure und Alkohol niedergeschlagen werden können (wie Holzgummi). Die eigentlichen Gummiarten sind in Wasser löslich zu einer dicklichen, klebenden Lösung. Aehnliche Producte, welche im Wasser aber nur theilweise löslich sind, zum grössten Theil darin lediglich aufquellen, werden als Pflanzenschleime (Bassorin) von den Gummiarten unterschieden.

Sie bilden den Hauptbestandtheil des Traganth's und des Kirsch- und Pflaumengummi's; auch findet sich Pflanzenschleim reichlich in verschiedenen arzneilich benutzten Drogen, wie Salep, Leinsamen, Quittenkerne, Althäawurzel etc., welche wegen der Eigenschaft des Pflanzenschleimes einhüllend und reizmildernd zu wirken, verwendet werden.

Die Gummiarten liefern bei der Hydrolyse nicht nur Hexosen sondern häufig auch reichliche Mengen Pentosen.

Arabinsäure (Arabin, Gummi) bildet in Form von sauren Calcium-, Kalium-, etc. -Salzen den Hauptbestandtheil des *Gummi arabicum*. Als „arabisches Gummi" kommen die durch Eintrocknen erhärteten Ausschwitzungen verschiedener tropischer Acacia- und Mimosenarten in den Handel; es enthält etwa 3% Asche und löst sich leicht in Wasser; aus dieser Lösung erhält man die Arabinsäure nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Ausfällen mit Alkohol als farblose amorphe Substanz. Sie reagirt schwach sauer und liefert bei der Hydrolyse Galactose und Arabinose.

Holzgummi kommt namentlich in Laubhölzern in grösserer Menge vor und liefert bei der Hydrolyse Xylose; Kirschgummi, das Gummi der Kirschen und Mandelbäume reichliche l-Arabinose; Pfirsichgummi, welches infolge von Verletzungen der Rinde des Pfirsichbaumes abgeschieden wird, liefert zugleich Arabinose und Galactose. Gerstengummi liefert Galactose und Xylose.

Galactane sind einige gummiähnliche Kohlenhydrate genannt worden, welche in Leguminosen, besonders in Lupinensamen, ferner im Waschwasser vom Scheidekalk der Rübenzuckerfabriken gefunden sind, und bei der Hydrolyse Galactose liefern.

Als **Pektinstoffe** werden gewisse in Früchten und fleischigen Wurzeln sich findende Substanzen bezeichnet. Sie scheinen den Kohlenhydraten nahe zu stehen oder zu ihnen zu gehören.

3. Cellulose und andere Kohlenhydrate der Zellmembranen.

Cellulose, $(C_6H_{10}O_5)_x$, ist die Bezeichnung für das Kohlenhydrat, welches einen Hauptbestandtheil der Zellwandungen bildet. In ganz jungem Zustande bestehen die Membranen der Zellen aus fast reiner Cellulose; in älteren Organen ist die Cellulose der Zellwände von incrustirenden Substanzen durchwachsen. Die Cellulose zeigt in den Pflanzentheilen organisirte Structur. Bezeichnend für die Widerstandsfähigkeit der Cellulose ist der Umstand, dass man sie noch in Braunkohlen und Steinkohlen nachweisen kann.

Man benützt zur Darstellung der Cellulose Materialien, welche von der Natur oder der Industrie geliefert werden und schon zum grössten Theile aus Cellulose bestehen: Baumwolle, leinene Lumpen, schwedisches Filtrirpapier etc. Diese Materialien werden behufs Entfernung der die Cellulose begleitenden Stoffe einer succesiven Extraction mit Wasser, Alkohol, Aether, verdünntem Alkali, verdünnter Säure und Flusssäure unterworfen. Als Rückstand bleibt dann die reine Cellulose. Die Cellulose findet hauptsächlich in der Papierfabrikation Verwendung u. zw. wird hiezu die aus Holz gewonnene verwendet, daher man in der Technik unter „Cellulose" (Holzstoff, Lignose) diese rohe Cellulose versteht.

Cellulose ist in den üblichen Lösungsmitteln und in verdünnten Alkalien sowie Säuren unlöslich. Ein specifisches Lösungsmittel für Cellulose ist das sogenannte SCHWEITZER'sche Reagens, eine Lösung von Kupferoxydammoniak; aus diesem Lösungsmittel wird die Cellulose durch Säuren wieder ausgefällt und bildet nach dem Waschen mit Alkohol ein weisses amorphes Pulver.

Die Zusammensetzung der Cellulose entspricht der Formel $C_6H_{10}O_5$; das Moleculargewicht ist zweifellos ein sehr hohes, da Cellulose ihren Eigenschaften nach jedenfalls als ein Zuckeranhydrid von bedeutend complexerer Structur aufgefasst werden muss, als es in der Stärke vorliegt.

Durch kalte Schwefelsäure von 50°B. wird Cellulose in „colloïdale Cellulose" verwandelt, welche mit Wasser eine etwas milchige Lösung gibt. Löst man Cellulose in concentrirter Schwefelsäure und fügt bald Wasser zu, so wird eine gallertartige Substanz gefällt, welche, solange sie noch mit der

Schwefelsäure in Berührung ist, ähnlich der Stärke sich mit Jod schön blau färbt und zur Andeutung dieses der Stärke ähnlichen Verhaltens zuweilen mit dem Namen „Amyloïd“ bezeichnet wird.

Wenn man Cellulose zunächst längere Zeit mit starker Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur digerirt, darauf mit Wasser verdünnt und längere Zeit am Rückflusse kocht, so erhält man, während ein Theil ungelöst bleibt, eine Zuckerlösung. Als Product der Verzuckerung entsteht aus Baumwollencellulose lediglich Traubenzucker.

Ueber die Veränderungen der Cellulose durch starke Salpetersäure, resp. Salpeterschwefelsäure siehe bei Artikel Explosivstoffe unter Collodium und Schiessbaumwolle. S. 351.

Lichenin, Flechtenstärke. Ein in manchen Flechten (Cetraria islandica) und Algen vorkommender, cellulose- und zugleich amyloïdartiger, sich mit Jod bläuender, in heissem Wasser, Kupferoxydammoniak und Chlohrzinklösung löslicher, aus der wässerigen Lösung durch Alkohol fällbarer Stoff, welcher beim Kochen mit verdünnten Säuren in vergährbaren Zucker übergeht (Alkoholgewinnung aus Flechten). Nach DE BARY ist das aus isländischem Moos dargestellte Lichenin ein Gemisch zweier Körper, des Lichenin im engeren Sinne, welches selbst nach dem Anfeuchten mit Schwefelsäure durch Jod nicht gebläut wird, und des Dextrolichenin, welches die Jodbläuung gibt.

Hemicellulosen. Mit diesem Namen werden von E. SCHULTZE Kohlenhydrate der Zellwandungen bezeichnet, welche im Wasser unlöslich sind, durch heisse, verdünnte Mineralsäuren aber im Gegensatze zur Cellulose sehr leicht unter Verzuckerung in Lösung gebracht werden. Derartige Kohlenhydrate sind namentlich in den Pflanzensamen sehr verbreitet; so wurden sie in den Erbsen, Wicken, Kaffeebohnen, Dattelkernen etc. gefunden.

Paramylum (*Euglenenstärke*), $C_6H_{10}O_5$, isomer mit Cellulose, Stärke, Dextrin etc., sind Körnchen, die im Leibe von Euglena viridis (Infusorien) gefunden wurden. Sie sind unlöslich in Wasser und werden durch Jod nicht gebläut.

Pflanzliches Amyloïd. Amyloïd wird ein in vielen Pflanzen nachgewiesener, als Reservestoff dienender Zellwandbestandtheil genannt, welcher in kaltem Wasser aufquillt, mit kochendem Wasser eine schleimige Lösung bildet und mit Jod eine schön blaue Färbung liefert; aus der wässerigen Lösung wird er durch Alkohol als farblose, durchsichtige voluminöse Gallerte gefällt; es dreht stark rechts. Durch Diastase wird es nicht verzuckert, leicht dagegen durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure, wobei es Galactose und eine Pentose, daneben vermuthlich etwas Traubenzucker und andere Zuckerarten liefert.

AD. KREUTZ.

IV

Kohlenstoff, *Carboneum,* C = 12, nichtmetallisches Element, das sich in der Natur sowohl in freiem Zustande, als auch in organischen (Cellulose, Zucker etc.) und anorganischen Verbindungen (Kalkstein, Magnesit, Dolomit etc.) in grosser Menge vorfindet. — In reinem, krystallisirtem Zustande kommt Kohlenstoff in der Natur als Diamant und Graphit, in minder reinem, amorphem Zustande in den verschiedenen Kohlenarten vor.

1. **Diamant** kommt in tesseralen Krystallen auf secundärer Lagerstätte hauptsächlich in Ost-Indien, Brasilien, Borneo und im Caplande vor; in reinem Zustande farblos und durchsichtig, findet er sich oft durch Beimengungen gelb, grünlich, röthlich gefärbt; Carbonados sind dunkelschwarz gefärbte Diamanten. Sein specifisches Gewicht = 5·5—5·6, seine Härte = 10; unter den natürlich vorkommenden Substanzen ist er die härteste. — Ueber die Art und Weise, wie er in der Natur entstanden ist, sind bis jetzt kaum Hypothesen möglich. Die Darstellung künstlicher Diamanten ist zuerst MOISSAN gelungen, der im elektrischen Schmelzofen kleine Splitter von in der Form und mit den Eigenschaften des Diamants krystallisirendem Kohlenstoff erhalten hat. — Glanz, Härte und Lichtbrechungsvermögen, welches durch geeigneten Schliff noch erhöht werden kann, machen den Diamanten zum geschätztesten Edelstein; kleine Splitter werden zum Glasschneiden benutzt. — In geschlossenem Gefässe erhitzt, verwandelt sich der Diamant in eine coaksartige Masse.

2. **Graphit** krystallisirt in dünnen sechsseitigen Lamellen des monoklinen Systems; er findet sich zumeist in derben Massen (Passau, Nordamerika, Sibirien, Ceylon). Er ist dunkelgrau, glänzend und so weich, dass er auf

Papier abfärbt; sein specifisches Gewicht = 2·15—2·58. Er ist ein guter Leiter der Elektricität, in etwas geringerem Grade auch der Wärme; bei Luftabschluss verändert er sich selbst bei der höchsten Temperatur nicht, in Sauerstoff erhitzt, verbrennt er (meist schwieriger als Diamant) zu CO_2 unter Rücklassung von 2—5% Asche. — Zur Reinigung werden minder reine Graphitsorten mit Kaliumchlorat und Schwefelsäure erhitzt und das entstehende Product nach dem Auswaschen mit Wasser geglüht, wobei sich Graphit als leichtes, voluminöses Pulver (Brody'scher Graphit) ansetzt. — Seine Anwendung zur Darstellung von Bleistiften (wobei er mit mehr oder weniger geschlämmtem Thon gemischt wird), als Rostschutz und Glänze für Eisen, zum Glätten der Schiesspulverkörner, sowie zum Leitendmachen von Matritzen bei den Galvanoplastiken sind bekannt. — Künstlich erhält man Graphit durch Lösen von Kohlenstoff in geschmolzenem Eisen, beim Erstarren krystallisirt Graphit aus.

3. **Amorphe Kohle** lässt sich sowohl künstlich darstellen, als sie sich auch in der Natur in mächtigen Lagern findet.

a) Künstliche Kohle erhält man durch Verkohlung (d. h. Verbrennung bei ungenügendem Luftzutritt) organischer Substanzen; man unterscheidet demnach Holzkohle, Blutkohle (Fleischkohle), Lederkohle, Knochenkohle (*Spodium*), Russ. — Letzterer entsteht bei der Verbrennung sehr kohlenstoffreicher Substanzen, wie Terpentin, Harze etc. und Abkühlung der entstehenden Flamme. Es setzt sich sehr reiner Kohlenstoff in Form eines dunkelschwarzen, fettigen Pulvers an, das namentlich zur Tuschfabrication Verwendung findet. Blutkohle, Knochenkohle und Lederkohle, auch unter dem gemeinsamen Namen Thierkohle zusammengefasst, besitzen, namentlich in frischem Zustande, in ausgezeichnetem Masse die Fähigkeit, färbende und riechende Substanzen in ihren Poren zurückzuhalten und werden deshalb in der Technik vielfach zu Entfärbung und Desodorisirung benutzt. — Holzkohle vermag Gase und Dämpfe in ihren Poren zu condensiren; so werden durch 1 Volum Holzkohle 99 Volumen Ammoniak, 55 Volumen H_2S, 9 Volumen Sauerstoff condensirt; bei 100° und unter der Luftpumpe werden die absorbirten Gase wieder frei.

b) Natürlich vorkommende, sogenannte fossile Kohlenarten. Dieselben sind Reste einer untergegangenen Pflanzenwelt. Wenn Holzfaser, vor Luftzutritt geschützt, sich langsam zersetzt, so entweichen hauptsächlich Wasserstoff und Sauerstoff; je länger dieser Process fortdauert, desto kohlenstoffreicher wird der Rückstand, dabei verschwindet nach und nach die organisirte Structur, besonders wenn durch überlagernde Gesteinsschichten auf die in Zersetzung befindlichen Pflanzenreste ein Druck ausgeübt wird. — Das erste Verwandlungsproduct krautartiger Pflanzen wird als Torf, wohl auch Torfmoor bezeichnet; ein weiter vorgeschrittenes Umwandlungsproduct baumartiger Gewächse ist die Braunkohle, die meist noch deutlich faserige Structur zeigt, dann folgt die eigentliche Steinkohle, die schwarz, glänzend, hart ist und keine organische Structur mehr aufweist. — Als letztes Product ist der Anthracit zu betrachten, der 94—95% Kohlenstoff enthält. Die folgende Tabelle zeigt den allmähligen Uebergang von Holzfaser in die verschiedenen Arten von Brennmaterialien.

Zusammensetzung in 100 Theilen nach Abzug der Asche.

Name	C	H	N und O
1) Holzfaser	52·65	5·25	62·10
2) Torf (aus Irland)	60·02	5·88	34·10
3) Braunkohle (Köln)	66·96	5·25	27.79
4) Erdige Kohle (Dux)	74·20	5·89	19·91
5) Cannelkohle (Wigon)	85·81	5·85	8·34
6) Hartleykohle (Newcastle)	88.42	5·61	5·97
7) Anthracit (Wales)	94·05	3·38	2·57

Verbrennung und Flamme. Die wichtigste Anwendung finden die verschiedenen Kohlenarten als Brennmaterial; der Calorienwerth der Kohle ist umso grösser, je kohlenstoffreicher dieselbe ist. — Die Verbrennung der Kohle wird zum Zwecke der Wärmeerzeugung vorgenommen, die durch geeignete Maschinen häufig in mechanische Arbeit, Elektricität etc. umgewandelt wird. Sie beruht auf einer Verbindung der in der Kohle enthaltenen Substanzen mit dem Sauerstoff der Luft. Es muss hiebei jedoch ausdrücklich bemerkt werden, dass man im chemischen Sinne überhaupt jede in einem gasförmigen Mittel vor sich gehende chemische Vereinigung, sobald dieselbe von Wärme und Lichtentwicklung begleitet ist, als Verbrennung bezeichnet. Hiebei bemerkt man, dass manche Körper, wie Schwefel, Phosphor in Luft oder anderen Gasen eine Flamme geben, andere, wie reiner Kohlenstoff, nicht. — Dies rührt davon her, dass erstere Körper bei der Verbrennungstemperatur sich in Gase umwandeln, die letzteren aber nicht; auch die Flamme beim Verbrennen der Kohle ist durch die Entwicklung gasförmiger Producte aus der Kohle bedingt. Die Flamme ist daher nichts weiter als ein verbrennendes, zum Glühen erhitztes Gas. — Jedenfalls ist der Begriff Brennbarkeit nur ein relativer, weil er sich stets auf die Vereinigung zweier Körper bezieht; so wie Wasserstoff im Sauerstoff brennt, so brennt auch Sauerstoff im Wasserstoff. — Im gewöhnlichen Leben bezeichnet man als brennbar nur die im Sauerstoff brennbaren Substanzen.

Theile einer Flamme. Beobachtet man die Flamme einer gewöhnlichen Stearinkerze, so kann man an derselben drei Theile unterscheiden; einen inneren dunklen Kegel, in welchem unveränderte Gase enthalten sind, wie sich durch directes Ableiten derselben mittels eines Glasrohres demonstriren lässt; einen mittleren, hell leuchtenden Kegel, in dem eine Zersetzung und partielle Verbrennung der aus dem Stearin entstandenen Gase stattfindet und endlich einen äusseren, lichtschwachen, heissen Saum, der rings von Luft umgeben ist; in diesem Saum findet die vollständige Verbrennung statt.

Entzündungstemperatur. Jeder brennbare Körper muss auf eine bestimmte Temperatur erwärmt sein, damit die Verbrennung beginne, wie ja überhaupt jede chemische Reaction nur innerhalb bestimmter Temperaturintervalle vor sich geht. Die zum Eintritt der Verbrennung nöthige Temperatur heisst Entzündungstemperatur; Substanzen, deren Entzündungstemperatur unter oder bei der gewöhnlichen Lufttemperatur liegt, werden selbstentzündliche oder pyrophore genannt, solche mit niedriger Entzündungstemperatur (S_2C etc.) überhaupt leichtentzündliche, die mit hoher Entzündungstemperatur schwerentzündliche. — Ist ein Körper einmal angezündet, so brennt er, genügende Sauerstoffzufuhr vorausgesetzt, von selbst weiter, ohne dass man nöthig hätte, ihm von aussen Wärme zuzuführen, wie dies der exothermischen Natur des Verbrenungsprocesses zur Folge zu erwarten ist. Wird jedoch für Ableitung der entstehenden Wärme, z. B. durch Einführen eines Metallstückes gesorgt, so erlischt die Flamme. Hält man über einen Gasbrenner ein Stück Drahtnetz, welches auf den cm^2 ungefähr 100 Maschen hat und entzündet das ausströmende Gas oberhalb des Drahtnetzes, so kann man das Netz mehrere Zoll von der Brenneröffnung entfernen, ohne dass die Flamme zurückschlägt und das unter dem Netze befindliche Gasgemisch entzündet. Die Metalldrähte leiten die Hitze so schnell ab, dass die Temperatur auf der andern Seite nicht auf den Entzündungspunkt des Gases steigen kann. Auf diesem Verhalten der Metalle beruht die Construction der von Davy angegebenen Sicherheitslampe für Bergwerksarbeiter. Eine gewöhnliche Grubenlampe ist mit einem engmaschigen Drahtnetz umgeben; dringt Grubengas durch die Maschen des Drahtnetzes in die Lampe ein, so verbrennt es im Inneren unter kleinen Explosionen, die sich jedoch wegen der wärmeableitenden Wirkung der Metalldrähte nicht nach aussen fortsetzen — selbstverständlich nur so lange nicht, bis nicht die Metalldrähte durch die fortwährend erneute Wärmezufuhr selbst auf den Entzündungspunkt des Grubengases erhitzt sind. Es dient somit die Davy'sche Sicherheitslampe hauptsächlich als Warnungssignal und ermöglicht durchaus nicht, wie oft irrig geglaubt wird, ein gefahrloses Arbeiten in einem mit Grubengasen erfüllten Schacht.

Mittel zur Beförderung und Unterdrückung einer Verbrennung. Aus dem Gesagten ergibt sich, dass der brennbare Körper nur bei Vorhandensein einer genügenden Menge Sauerstoff und bei einer gewissen Temperatur thatsächlich zur Verbrennung kommt; wenn man also die Verbrennung möglichst lebhaft zu erhalten wünscht, so wird man stets für genügende Sauerstoffzufuhr sorgen, wie dies in Fabriksanlagen durch Anwendung von Blasbälgen, die Luft zublasen, geschieht, und die Temperatur möglichst hoch erhalten, d. h. die zur Verbrennung nöthigen Gase womöglich vorgewärmt in den Verbrennungsraum hineingelangen lassen. — Hingegen wird man, wenn es sich um die Unterdrückung einer Verbrennung, um das Löschen eines Feuers handelt, die Temperatur möglichst herabzumindern trachten und die Zufuhr von Sauerstoff soviel wie möglich absperren; ersteres geschieht bekanntlich durch Anwendung kalten Wassers, das stets in grosser Menge benutzt werden muss, da eine kleine Menge Wassers durch die Hitze des Brandes in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt wird, der die Verbrennung, die man zu unterdrücken wünscht, nur noch mehr befördert. Die Absperrung von Sauerstoff erfolgt durch massenhafte Entwicklung anderer Gase an der Brandstelle, namentlich Kohlensäure, wozu die sogenannten Extincteurs benutzt werden.

Leuchtende und nichtleuchtende Flammen. Die Helligkeit oder Leuchtkraft einer Flamme ist durch die Natur der in ihr glühenden Substanzen, ferner durch ihre

Temperatur und Dichte bedingt. Glühende Gase, namentlich in verdünntem Zustande, leuchten nur sehr schwach, dagegen strahlen glühende feste Körper ein deutlich sichtbares Licht aus, das seine Farbe mit der Temperatur, auf die der feste Körper erhitzt ist, ändert. — Zuerst bemerkt man beim Erhitzen eines festen Körpers im dunklen Raume einen grauen Lichtschein, dann strahlt der Körper dunkelrothes, hierauf hellrothes, dann gelbliches, endlich weisses, bei der höchsten Temperatur violettweisses Licht aus. — Dass aber auch die Dichte der Flammengase auf die Leuchtkraft von Einfluss ist, ergibt sich daraus, dass auch Wasserstoff mit Sauerstoff auf einen engen Raum comprimirt, unter starker Lichtentwicklung verbrennen.

Aus obigen Voraussetzungen folgt, dass man eine lichtschwache Flamme stark leuchtend machen kann, indem man in dieselbe feste, nicht flüchtige Körpertheilchen einbringt; leitet man z. B. den sonst mit kaum sichtbarer Flamme brennenden Wasserstoff durch Chromylchlorid, so brennt er dann mit hell leuchtender Flamme, weil das von ihm mitgeführte Chromylchlorid durch die hohe Temperatur der Wasserstofflamme in Wasser, Salzsäure und festes, nicht flüchtiges Chromoxyd zerlegt wird, das in der Flamme glüht. Aehnlich leuchtet die Leuchtgasflamme oder die Kerzenflamme, weil das im Leuchtgas als solches enthaltene, aus dem Stearin der Kerze beim Erhitzen entstehende Aethylen (C_2H_4) durch die Hitze in CH_4 und Kohlenstoff zerlegt wird, wovon ersteres völlig verbrennt, während die Kohle zur Weissgluth erhitzt wird, da zu ihrer Verbrennung nicht genug Sauerstoff vorhanden ist. Und so beruhen die gebräuchlichen Leuchtflammen alle auf dem Glühen fester Körper: Im DRUMMOND'schen Kalklicht wird ein Kalkcylinder durch die Knallgasflamme zu Weissgluth erhitzt, der AUER'sche Strumpf ist mit den Oxyden seltener Erdmetalle imprägnirt, welche Stoffe schon bei der Temperatur der Gasflamme lebhaft ins Glühen kommen etc.

Führt man einer gewöhnlichen Gasflamme im Bunsenbrenner Luft, d. h. Sauerstoff zu, so wird sie entleuchtet, weil jetzt der durch Zersetzung des Aethylens entstehende Kohlenstoff sofort verbrennt, ohne dass er im festen Zustande zum längeren Glühen gelangen könnte. Die leuchtende Flamme setzt viel Russ ab, während dies bei der entleuchteten Flamme, die überschüssigen Sauerstoff enthält, nicht der Fall ist; letztere wirkt in Folge ihres Sauerstoffüberschusses oxydirend (Oxydationsflamme), erstere dagegen in Folge des Kohlenstoffüberschusses reducirend (Reductionsflamme). — Bei der Entleuchtung durch Luftzufuhr bemerkt man, dass die Flamme kleiner und in Folge der intensiveren, vollständigeren Verbrennung die Flammentemperatur höher wird; die Verbrennung findet hier auch schon im innersten Theil der Flamme statt. — Eine andere Art von Entleuchtung wird durch Beimengung inactiver Gase (N,CO_2) bewirkt. Hierbei wird die Flamme vergrössert und die Verbrennung findet, wie bei der leuchtenden Flamme, ebenfalls nur im äusseren Kegel statt. In Folge der Verdünnung sind im gleichen Raume weniger brennbare Theilchen vorhanden, können daher leichter vollständig oxydirt werden, ohne zum längeren Glühen gebracht zu werden. — Auch durch einfaches Ausbreiten einer leuchtenden Flamme auf eine Fläche findet Entleuchtung statt, weil die Flamme mit mehr Sauerstoff in Berührung kommt.

Technische Verwerthung der Steinkohle. Bei der trockenen Destillation der Steinkokle bildet sich eine Reihe von Producten, die für Technik und Industrie von grosser Bedeutung geworden sind. — Diese Producte sind theils gasförmig, theils flüssig. Aus ersteren wird das Leuchtgas gewonnen, letztere scheiden sich in wässerige Flüssigkeiten (Gaswässer), die zur Gewinnung von Ammoniak und seinen Verbindungen dienen, und in theerige Flüssigkeiten (Steinkohlentheer), die namentlich für die Darstellung von Farbstoffen und künstlichen Alkaloïden die Ausgangsmaterialien liefern. Als Rückstand in den Retorten bleibt die Steinkohlen-Kohle, gewöhnlich Coaks genannt, die als Brennmaterial in allen jenen Fällen dient, wo es auf Erzeugung ausserordentlich hoher Hitzegrade ankommt.

1. Leuchtgas ist ein Gemenge von Olefinen (C_2H_4, C_3H_6 etc.) mit etwas Benzoldampf und Acetylen, welch letzteres den Geruch des Gases bedingt, neben grösseren Mengen Methan, Wasserstoff und Kohlenoxyd; das rohe Gas enthält ausserdem noch Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff; letztere Verbindungen beeinträchtigen wesentlich die Güte des Leuchtgases; zu ihrer Entfernung wird das Gas durch Reinigungsapparate (Scrubber, mit der LAMING'schen Masse gefüllt) geleitet, ehe es in das Gasometer tritt. Die quantitative Zusammensetzung des Gases wechselt mit der verwendeten Kohlenart und dem Grad der Erhitzung. Die Leuchkraft des Gases ist hauptsächlich durch seinen Gehalt an den sogenannten „leuchtenden Kohlenwasser-

stoffen" Aethylen, Propylen etc. bedingt, die beim Erhitzen unter Abscheidung von Kohle zerlegt werden.

2. Die **Gaswässer** werden behufs Gewinnung des in ihnen enthaltenen Ammoniaks mit Salzsäure oder Schwefelsäure versetzt, zur Krystallisation eingedampft, das abgeschiedene Ammonsulfat, respective Chlorammon durch Umkrystallisiren gereinigt und durch Destillation des trockenen Salzes mit Aetzkalk Ammoniak übergetrieben.

3. Der **Steinkohlentheer** ist eine schwarze, zähflüssige, eigenthümlich riechende Masse, die unter anderen Benzol, Toluol, Naphtalin, Anthracen, ferner Carbazol $(C_6H_4)_2NH$, Phenol und seine Homologen, Pyrrol, Pyridin, Anilin, Chinolin, Acridin enthält. — Zur Verarbeitung wird der Steinkohlentheer zunächst einer fractionirten Destillation unterworfen, wobei man leichte Oele (bis 230°), schwere Oele (bis 270°) und Anthracenöl (über 270°) erhält; der Destillationsrückstand wird als Pech bezeichnet. Aus den Leichtölen gewinnt man hauptsächlich Benzol, Toluol, Anilin und Phenol, die Schweröle dienen zur Darstellung von Naphtalin und Kreosotöl, das Anthracenöl endlich zur Bereitung von Anthracen, das hauptsächlich in den Alizarinfabriken zur Verwendung kommt.

Verbindungen des Kohlenstoffes.

Dieselben gehören zum grössten Theil dem Gebiete der organischen Chemie an (vergleiche Einleitung u. S 532.). — Hier sind nur die Sauerstoff-, Schwefel- und Halogen-Verbindungen des Kohlenstoffs zu besprechen.

Es gibt zwei **Oxyde des Kohlenstoffes**, ein Monoxyd CO und ein Dioxyd CO_2. — Das Kohlendioxyd auch Kohlensäureanhydrid, Kohlensäure schlechtweg genannt, entsteht stets bei der vollständigen Oxydation beliebiger Kohlenstoffverbindungen, ist also ein Product der Verbrennung, Athmung und Verwesung. Es findet sich (etwa zu 0·04%) in der Luft, ferner in kleiner Menge in jedem Quell- und Flusswasser, in grösserer in den Kohlensäuerlingen gelöst; in manchen Gegenden entströmt es in grosser Menge aus Erdspalten (Hundsgrotte in Neapel, Todesthal in Java, Dunsthöhle zu Pyrmont etc.). — Gebunden findet es sich in den Carbonaten (Kalkstein, Dolomit, Magnesit). Man gewinnt es durch Verbrennung von Kohle, durch Glühen von Kalkstein, oder durch Zersetzung eines Carbonates mittelst einer Säure. Es ist ein farb- und geruchloses Gas von schwach säuerlichem Geschmack, 1·5mal so schwer, als die Luft, unbrennbar und unterhält auch die Verbrennung nicht. Die Beimischung einiger Procente CO_2 zu Luft macht dieselbe nicht mehr athembar. Bei 0° und 39 Atmosphären verdichtet sich das Kohlendioxyd zu einer farblosen, leichtbeweglichen Flüssigkeit; wird der über derselben lastende Druck aufgehoben, so verdunstet ein Theil derselben und bindet dabei soviel Wärme, dass der andere Theil gefriert. Dieser Kohlensäureschnee erzeugt auf die Hand gepresst Brandwunden wie glühendes Eisen; er dient zur Erzeugung von Kältemischungen; festes Kohlendioxyd mit Aether gemischt, liefert eine Temperatur von — 90°, beim Verdampfen unter der Luftpumpe sogar von —140° C. — In Wasser ist CO_2 leicht zu einer schwach sauer reagirenden Flüssigkeit löslich, die mit Basen Salze der hypothetischen Kohlensäure CO_3H_2 gibt. — Die Löslichkeit des Kohlendioxydes in Wasser wird durch erhöhten Druck beträchtlich gesteigert, worauf die Fabrication des Sodawassers und anderer moussirenden Getränke beruht. —

Die eigentliche Kohlensäure, H_2CO_3, ist im freiem Zustande nicht bekannt, man kann aber die wässerige Lösung des Kohlendioxyds als eine Lösung dieser hypothetischen Kohlensäure betrachten: $CO_2 + H_2O = H_2CO_3$. Die Säure ist 2basisch und bildet daher 2 Reihen von Salzen: saure oder primäre und neutrale oder secundäre Salze. Die neutralen kohlensauren Salze oder Carbonate können durch Sättigen von Basen mit Kohlendioxyd erhalten werden: $2KOH + CO_2 = K_2CO_3 + H_2O$. Die sauren Salze oder Bicarbonate entstehen, indem in einem Molecül der hypothetischen Kohlensäure nur eines der beiden Wasserstoffatome durch Metall ersetzt wird z. B.: $KHCO_3$.

Zum Nachweis des freien Kohlendioxydes wird die zu prüfende Gasart in Kalk- oder Barytwasser geleitet, wobei sich eine starke Trübung, respective Niederschlag von normalem Carbonat einstellt, die bei Zubringung genügend grosser Mengen von CO_2 wieder verschwindet, da sich in diesem Fall lösliches Bicarbonat bildet; beim Erhitzen der so gewonnenen klaren Lösung scheidet sich wieder ein Niederschlag von unlöslichem Carbonat ab. Carbonate werden erkannt, indem man sie mit einer Säure übergiesst; es entwickelt sich unter Aufbrausen ein farbloses Gas, das die Reactionen der Kohlensäure (Verlöschen eines glimmenden Spahnes, Verhalten gegen Barytwasser) zeigt.

Das Kohlenmonoxyd (Kohlenoxyd), CO, entsteht bei der unvollständigen Verbrennung von Kohle und wenn man CO_2 über glühende Kohlen leitet. In der Technik wird es erzeugt in den sogenannten Generatorgasen, die man durch Verbrennung hoher Kohlenschichten bei ungenügendem Luftzutritt in den Generatoren (eigens zu diesem Zwecke construirte Oefen) erhält, und im Wassergas (Dowsongas), einem Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff, welches durch Ueberleiten von Wasserdampf über glühende Kohle erhalten wird. Beide Gase dienen als Heizmaterial, Wassergas auch zu Beleuchtungszwecken. — Reines Kohlenoxyd erhält man, wenn man Oxalsäure mit Schwefelsäure erhitzt und das entstandene Gasgemenge ($CO + CO_2$) durch Kalilauge leitet, welche das Kohlendioxyd absorbirt, das Kohlenmonoxyd hingegen durchlässt. Dasselbe ist ein farb- und geruchloses Gas, das in Wasser wenig löslich ist, dagegen von Kupferchlorür lösung absorbirt wird; es ist leicht entzündlich und verbrennt mit bläulicher Flamme zu CO_2; mit Luft oder Sauerstoff gemischt, bildet es ein explosives Gemenge. Es ist ein reducirendes Mittel, das aus manchen Edelmetalllösungen ($PdCl_2$) schon in der Kälte das Metall abscheidet. Mit Kalium liefert es das explosive Kohlenoxydkalium, mit Nickel das leichtflüchtige, flüssige, stark lichtbrechende Nickeltetracarbonyl $Ni(CO)_4$, mit Eisen eine ähnliche Verbindung. Mit Chlor und Schwefel vereinigt es sich additionell zu Phosgengas $COCl_2$, respective Kohlenoxysulfid (COS). Eingeathmet wirkt das Kohlenoxyd schon in geringer Menge giftig, indem es den Sauerstoff des Blutes unter Bildung des sehr beständigen Kohlenoxydhämoglobins verdrängt, welches dem Blute eine charakteristische hellrothe Farbe verleiht. (Vergl. S. 418). — Von chemischen Reactionen zum Nachweis von Kohlenoxyd im Blute ist namentlich die von Hoppe-Seyler in der Praxis beliebt, die darin besteht, das defibrinirte Blut mit der gleichen Menge Aetznatron zu versetzen; das Kohlenoxydblut bildet eine geronnene Masse von rother Farbe, wogegen normales Blut eine schleimige, schwarze Masse bildet. — Um Kohlenoxyd in einem Gasgemische (Wassergase, Leuchtgas etc.) nachzuweisen, leitet man letzteres in eine Palladiumchlorürlösung ein; braune Färbung oder ebensolcher Niederschlag zeigt Kohlenoxyd an. Auch durch Einleiten der zu untersuchenden Gase in eine verdünnte Blutlösung und darauf folgende spectroskopische Prüfung kann man Kohlenoxyd nachweisen.

Sulfide des Kohlenstoffes. Kohlendisulfid, Schwefelkohlenstoff, CS_2, entsteht, analog dem Kohlendioxyd, durch directe Vereinigung der beiden Elemente, wenn man Schwefeldämpfe über in einer Retorte glühende Kohlen leitet. Condensirt man die sich entwickelnden Dämpfe in einer gut gekühlten Vorlage, so entsteht Schwefelkohlenstoff als farblose, bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von charakteristisch ätherartigem, nicht unangenehmen Geruch. Sein specifisches Gewicht bei 0° ist = 1·29; es erstarrt erst bei — 116°, siedet bei 47°, entzündet sich sehr leicht und verbrennt mit bläulicher Farbe zu CO_2 und SO_2. Mit Luft oder Sauerstoff gemischt, explodiren seine Dämpfe sehr heftig. Bläst man auf in einer Porzellanschale befindlichen Schwefelkohlenstoff einen starken Luftstrom, so wird durch die rasche Ver-

dunstung desselben so viel Wärme absorbirt, dass die zurückbleibende Flüssigkeit zu einer weissen, schneeartigen Masse erstarrt, in der Wasser enthalten ist. — Beim Aufbewahren wird der Schwefelkohlenstoff gelb und nimmt einen eigenthümlich unangenehmen, an alten Käse erinnernden Geruch an; zur Reinigung wird er mit metallischem Quecksilber geschüttelt und hierauf bei möglichst niederer Temperatur, am besten im Vacuum, überdestillirt. — In Wasser ist er unlöslich, mit Alkohol und Aether mischt er sich in jedem Verhältnis; er löst Jod mit rothvioletter Farbe und dient in der Technik vielfach als vorzügliches Lösungsmittel für Schwefel, Phosphor, Kautschuk, fette und ätherische Oele (Anwendung zur Gewinnung von Parfumstoffen aus Pflanzen). Durch Zink und die meisten anderen Metalle wird ihm in der Hitze Schwefel entzogen, während der Kohlenstoft als russartige Kohle abgeschieden wird. — Aehnlich wie dem Kohlendioxyd die hypothetische Kohlensäure CO_3H_2 entspricht, lässt sich von Schwefelkohlenstoff die Sulfokohlensäure, CS_3H_2, ableiten, deren Salze beim Lösen von CS_2 in den Lösungen der Alkalisulfide entstehen. Fügt man zur Lösung dieser Salze Chlorwasserstoffsäure, so scheidet sich die Sulfokohlensäure als rothbraunes, leicht zersetzliches Oel ab.

Das dem Kohlenmonoxyd entsprechende Kohlenmonosulfid CS soll sich aus Schwefelkohlenstoff durch Zerlegung des letzteren im Sonnenlichte abscheiden; es wird als kastanienbraunes Pulver vom specifischen Gewicht = 1·66 beschrieben.

Das Kohlenoxysulfid COS entsteht durch directe Vereinigung von Kohlenoxyd und Schwefel, ferner beim Erwärmen von Schwefelkohlenstoff mit Schwefelsäureanhydrid. Am leichtesten erhält man es durch Erhitzen von Rhodankalium (CSNK) mit etwas verdünnter Schwefelsäure; es ist ein farbloses Gas, dessen Geruch an Kohlensäure und Schwefelwasserstoff erinnert; es ist leicht entzündlich und verbrennt mit bläulicher Flamme zu CO_2 und SO_2; in der Rothgluth wird es in seine Bestandtheile zerlegt. — In der Natur findet es sich in einigen Schwefelquellen. In Wasser ist es löslich und zersetzt sich damit allmählig zu CO_2 und H_2S.

Halogen-Verbindungen des Kohlenstoffes. Kohlenstoff verbindet sich nicht direct mit den Halogenen; die Halogenverbindungen entstehen aber durch Einwirkung der freien Halogene auf Kohlenwasserstoffe (Substitution). Aus dem Methan entstehen auf diese Art der Reihe nach Monochlormethan CH_3Cl (Methylchlorid), Dichlormethan CH_2Cl_2, Trichlormethan $CHCl_3$ (Chloroform) und Tetrachlormethan CCl_4 (Tetrachlorkohlenstoff); diese Substanzen, ebenso die entsprechenden Brom- und Jodverbindungen siehe unter „Methan-Derivate". — Die Verbindung C_2Cl_6 Hexachloräthan, Perchloräthan, durch Einwirkung von Chlor auf Aethan entstehend, bildet eine krystallinische Masse, deren Schmelzpunkt gegen 188° liegt. Werden die Dämpfe derselben durch eine rothglühende Röhre geleitet, so zerfällt sie in Chlor und Tetrachloräthylen C_2Cl_4, eine bei 122° siedende Flüssigkeit. — Nach Binz wirkt das Perchloräthan, ebenso wie Tetrachloräthylen als wahres Narcoticum, analog dem Chloroform. — Hieher gehört auch das sogenannte Dijodoform oder Tetrajodäthylen C_2J_6, das in neuerer Zeit als Antisepticum empfohlen wurde. A. KWISDA.

Kohlenstoffverbindungen. Die Zahl der bekannten Kohlenstoffverbindungen ist bei weitem grösser, als die der Verbindungen aller anderen Elemente zusammen, und fortwährend werden neue C-Verbindungen künstlich erzeugt. Dabei ist die Anzahl der Atome, welche ein Molekül einer C-Verbindung bilden, im Gegensatze zu den Verbindungen anderer Elemente häufig eine sehr grosse; so sind z. B. im Zucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$, 45 Atome, und im Stearin, $C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_3$, 173 Atome enthalten. Infolge der grossen Anzahl

von Kohlenstoffverbindungen ist man genöthigt, dieselben gesondert zu betrachten und zwar unter der Bezeichnung „Organische Chemie“.

Die organische Chemie betrachtete früher nur die verbrennbaren Verbindungen, welche im pflanzlichen und thierischen Organismus entstehen.

Während sich in der unbelebten Natur nur wenige Kohlenstoffverbindungen finden, enthalten alle erwähnten Verbindungen Kohlenstoff und Wasserstoff, die meisten auch Sauerstoff, viele noch Stickstoff, einige ausserdem Schwefel und Phosphor.

Man konnte früher nur anorganische Körper, aber keine dieser sogenannten organischen Verbindungen künstlich darstellen und glaubte daher, nur der Lebensprocess könne sie erzeugen.

Nachdem aber Wöhler im Jahre 1828 den Harnstoff, ein charakteristisches Lebensproduct, aus seinen Elementen aufbauen lehrte, kam man zur Einsicht, dass für die Producte der belebten und unbelebten Natur dieselben Gesetze gelten, und dass die Annahme einer besonderen Lebenskraft keine Berechtigung habe. Seitdem ist nun schon ein grosser Theil der organischen Verbindungen, welche Producte des pflanzlichen oder thierischen Organismus sind, künstlich dargestellt worden, und ebenso eine grosse Zahl solcher Verbindungen, welche den in der Natur vorkommenden nahestehen, ferner noch unzählige andere, so dass eine Trennung in organische und anorganische Chemie nach den älteren Ansichten unmöglich geworden ist, und man jetzt als organische Chemie die Chemie der Kohlenstoffverbindungen bezeichnet. Nur die Verbindungen des Kohlenstoffs mit Sauerstoff, Schwefel und einigen Schwermetallen werden wegen ihres abweichenden chemischen Verhaltens, von den übrigen Kohlenstoffverbindungen getrennt, in der anorganischen Chemie abgehandelt.

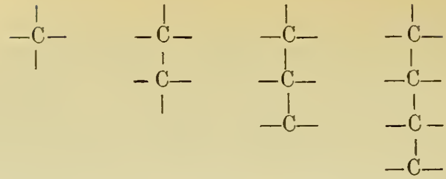
Organisirte Körper. Streng zu trennen von dem Begriffe organisch ist der Begriff organisirt. Viele organische Körper, z. B. die Stärke, der Zellstoff, das Muskelfibrin etc. sind organisirt, d. h. sie haben eine eigenthümliche Structur, welche in ihrer einfachsten Form als Zelle auftritt. Diese Structur ist das Ergebnis des Lebensprocesses und kann künstlich nicht erzielt werden, während es kaum zweifelhaft ist, dass die amorphen und krystallisirten oder flüssigen Verbindungen mit der Zeit alle künstlich dargestellt werden können.

Die Mannigfaltigkeit und Complicirtheit der Kohlenstoffverbindungen erklärt sich dadurch, dass die Kohlenstoffatome die Fähigkeit, sich mit sich selbst vermittelst eines Theiles ihrer Verbindungseinheiten zu vereinigen, in einem viel höheren Grade besitzen, als die Atome irgend eines anderen Elementes.

Der Kohlenstoff ist ein vierwerthiges Element und tritt in seinen einfachsten Verbindungen, mit Ausnahme des Kohlenoxydes, CO, mit allen vier Verbindungseinheiten frei auf, z. B. CH_4, $C\overset{II}{O}_2$, $C\overset{II}{S}_2$.

In jeder Kohlenstoffverbindung ist die Summe der ungeradwerthigen Elemente (der einwerthigen und dreiwerthigen) wie H, Cl, Br, J und N, P, As eine gerade Zahl. So ist z. B. in der Cyanursäure, $C_3H_3N_3O_3$, die Summe der N- und H-Atome = 6, in dem trichloressigsauren Ammonium, $C_2Cl_3(NH_4)O_2$, die Summe der Atome von Cl, N und H = 8. Dieses zuerst empirisch gefundene Gesetz, welches für die Aufstellung der chemischen Formeln der Kohlenstoffverbindungen von Bedeutung ist, findet jetzt eine einfache Erklärung in der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffes und der Eigenschaft der Elemente, sich nach einzelnen Affinitäten zu binden.

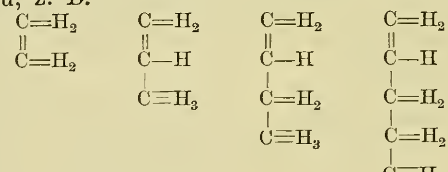
Verbinden sich zwei vierwerthige Kohlenstoffatome miteinander, so ist der einfachste Fall der, dass eine Verbindungseinheit des einen Atoms eine solche des anderen Atoms sättigt und sich ein sechswerthiges Doppelatom bildet; vereinigen sich auf diese Weise drei Kohlenstoffatome, so werden von den zwölf Verbindungseinheiten vier zur gegenseitigen Bindung nöthig; treten vier Kohlenstoffatome in Verbindung, so werden sechs Verbindungseinheiten zur gegenseitigen Bindung nöthig etc., z. B.

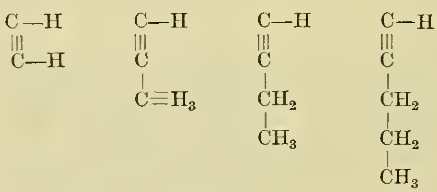


Jedes neu eintretende Kohlenstoffatom behält also nur zwei freie Verbindungseinheiten; denkt man sich diese mit Wasserstoff gesättigt, so erhält man die Verbindungen CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}, C_5H_{12}, C_6H_{14} etc. Es unterscheidet sich also ein jeder dieser Kohlenwasserstoffe von dem vorhergehenden durch einen Mehrgehalt von CH_2, und lässt sich für diese Reihe die allgemeine Formel C_nH_{2n+2} aufstellen, wobei n jeder ganzen Zahl entsprechen kann, z. B. $C_{30}H_{62}$.

Wie man sieht, können diese Wasserstoffverbindungen nicht mehr Wasserstoff aufnehmen, als dieser Formel entspricht, indem die übrigen Verbindungseinheiten der Kohlenstoffatome zur gegenseitigen Verkettung nöthig sind, weshalb man die Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n+2} gesättigte oder Grenz-Kohlenwasserstoffe nennt.

Ausser dieser Reihe von gesättigten Kohlenwasserstoffen kennt man noch andere Reihen, welche weniger Wasserstoff enthalten, in welchen sich also die Kohlenstoffatome mit mehr wie einer Verbindungseinheit aneinander gekettet haben. Die einzelnen Kohlenwasserstoffe dieser Reihen nehmen gleichfalls stets um ein CH_2 zu, z. B.





Alle Reihen, deren einzelne Glieder stets um ein CH_2 zunehmen, bezeichnet man als homologe Reihen, z. B.

$$CH_4,\ C_2H_6,\ C_3H_8,\ C_4H_{10},\ C_5H_{12}$$
$$—\ \ C_2H_4,\ C_3H_6,\ C_4H_8,\ C_5H_{10}$$
$$—\ \ C_2H_2,\ C_3H_4,\ C_4H_6,\ C_5H_8\ \text{etc.}$$

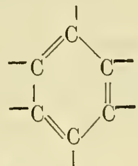
Die Verbindung C_2H_4, C_3H_6, C_4H_8, C_5H_{10} etc. entsprechen der allgemeinen Formel C_nH_{2n}; die Verbindungen C_2H_2, C_3H_4, C_4H_6, C_5H_8 etc. entsprechen der allgemeinen Formel C_nH_{2n-2}.

Diese Verbindungen von der Formel C_nH_{2n} und C_nH_{2n-2} können durch Einwirkung von Wasserstoff in Verbindungen der Reihe C_nH_{2n+2} übergeführt werden, d. h. es kann die doppelte und dreifache Bindung der Kohlenstoffatome bis zur einfachen aufgehoben werden (s. Bindung S. 38). Da diese Verbindungen noch Wasserstoff aufnehmen können, so bezeichnet man sie als ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Man kennt aber noch eine grosse Gruppe von Kohlenwasserstoffen, welche gleichfalls weniger Wasserstoff enthalten, als die gesättigten Kohlenwasserstoffe, sich aber dennoch wie gesättigte Verbindungen verhalten; dieselben heissen Benzolderivate oder aro-

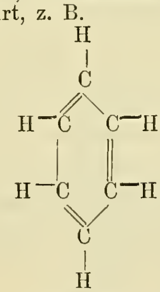
matische Verbindungen; sie enthalten meistens 6 Atome Kohlenstoff, und die einfachste Verbindung dieser Gruppe ist das Benzol, C_6H_6, in welchem von den 24 Verbindungseinheiten des Kohlenstoffes 18 sich gegenseitig gesättigt haben, während die 6 übrigen mit Wasserstoff verbunden sind. Vom Benzol leiten sich nun alle Verbindungen dieser Abtheilung dadurch ab, dass dessen Wasserstoff theilweise oder ganz durch Elemente oder einwerthige Radicale ersetzt ist, z. B.

C_6H_5Cl.	$C_6H_3(OH)_3$.	$C_6H_2(CH_3)_4$.	C_6Cl_6.
Monochlorbenzol.	Pyrogallol.	Durol.	Hexachlorbenzol.

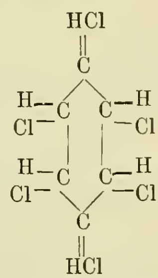
Alle Derivate des Benzols enthalten folglich einen gemeinschaftlichen, aus 6 Atomen bestehenden Kohlenstoffkern, der 6 freie Verbindungseinheiten besitzt; dieses Verhalten der sechswerthigen Kohlenstoffgruppe lässt sich am besten durch die Annahme erklären, dass die 6 Kohlenstoffatome abwechselnd mit je zwei und je einer Verbindungseinheit aneinander gekettet sind und dass das letzte Kohlenstoffatom wieder an das erste gebunden ist, so dass die 6 Kohlenstoffatome eine geschlossene, ringförmige Kette (sog. Benzolkern) bilden:



An jedes der sechs Kohlenstoffatome ist im Benzol ein Wasserstoffatom gebunden; in allen anderen aromatischen Verbindungen ist der Wasserstoff ganz oder theilweise vertreten. Im Benzol und in allen Benzolderivaten kann der Kohlenstoffring durch chemische Einwirkungen nur schwierig auseinandergerissen werden, d. h. die aromatischen Verbindungen sind sehr beständig und können nicht in Verbindungen der Fettkörperreihe mit einer gleichen Anzahl Kohlenstoffatome übergeführt werden. Nur durch sehr energische Oxydation werden die Benzolkörper unter Bildung von Kohlendioxyd, Ameisen- und Essigsäure vollkommen zerstört. Allerdings können sich zu manchen Benzolderivaten direct noch einwerthige Atome hinzuaddiren, allein nicht mehr wie sechs; hierbei bleibt die Benzolkette geschlossen, und es werden nur die doppelten Bindungen der Kohlenstoffatome in einfache übergeführt, z. B.



Benzol.



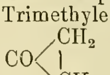
Benzolhexachlorid.

Diese Additionsproducte sind gleichfalls wahre Benzolderivate und werden leicht wieder in normale Benzolderivate C_6X_6 übergeführt; solche Verbindungen finden sich im kaukasischen Petroleum, z. B. Hexahydrotoluol, C_7H_{14}, Hexahydroxylol, C_8H_{16}.

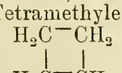
Säuren dieser den Olefinen isomeren Kohlenwasserstoffe finden sich im Petroleum als sogenannte Petrolsäuren, z. B. $C_7H_{13}-COOH$; diese Säuren sind den Oelsäuren isomer, können aber nicht wie diese in Fettsäuren verwandelt werden.

Als Vorstufen der so beständigen Benzolverbindungen sind die sogenannten Polymethylene oder Naphtene zu betrachten, z. B.

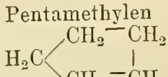
Trimethylen



Tetramethylen



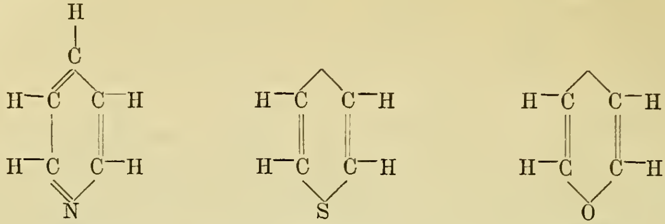
Pentamethylen



welche ebenfalls geschlossene, aber nicht so beständige Kohlenstoffketten enthalten. Diese den Olefinen isomeren Körper verhalten sich wie gesättigte Verbindungen; sie sind der Hauptbestandtheil des kaukasischen Petroleums und bilden farblose, erdölartig riechende Flüssigkeiten.

Ausser denjenigen aromatischen Verbindungen, deren Moleküle in der geschlossenen Kette nur Kohlenstoffatome enthalten und welche daher isocyclische Verbindungen heissen, kennt man auch solche, bei denen die

geschlossene Kette (der Ring) des Moleküls neben Kohlenstoff noch andere Elemente enthält und welche daher **heterocyclische Verbindungen** heissen, z. B.



Pyridin Thiophen Furfuran.

Es sind zwar auch aliphatische Verbindungen mit ringförmig gebundenen Atomen bekannt, allein dieselben lassen sich leicht in gesättigte Verbindungen überführen, während die heterocyclischen Verbindungen in ihrem Verhalten ganz mit den Benzolderivaten übereinstimmen.

Im Gegensatze zu den aromatischen Verbindungen nennt man diejenigen Verbindungen, welche die C-Atome als eine beiderseits offene Kette enthalten, nach der wichtigsten Gruppe derselben, **Fettkörper** oder **aliphatische Verbindungen**.

Substitution. Man kann alle übrigen C-Verbindungen aus den Kohlenwasserstoffen dadurch entstanden betrachten, dass der Wasserstoff durch andere Atome oder durch Atomgruppen ersetzt wird.

Jeder Kohlenwasserstoff bildet so den Ausgangspunkt für eine Reihe von Verbindungen, welche alle dieselbe Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten. Im allgemeinen lassen sich folgende Substitutionen vornehmen:

1. Ein Atom Wasserstoff wird durch ein gleichfalls einwerthiges Atom Chlor, Brom, Jod, Kalium, Silber etc. oder durch einwerthige Atomgruppen (Radicale), wie OH, NH_2, CH_3, ersetzt, z. B.

$$CH_4.\ CH_3{-}OH.\ CH_3{-}Cl.\ CH_3{-}NH_2.\ CH_3{-}CH_3.$$

2. Zwei Wasserstoffatome werden durch zwei einwerthige oder ein zweiwerthiges Atom oder Radical vertreten, z. B.

$$CH_2{=}Cl_2.\ CH_2{=}(OH)_2.\ CH_2{=}O.\ CH_2{=}NH.\ CH_2{=}CH_2.$$

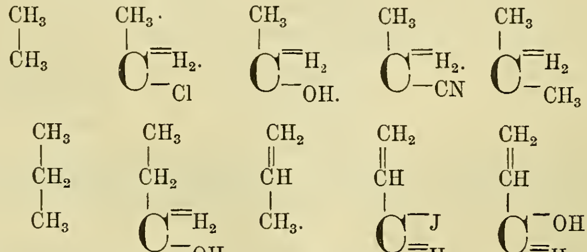
3. Drei Wasserstoffatome werden durch drei einwerthige, ein dreiwerthiges, oder ein zweiwerthiges und ein einwerthiges Atom oder Radical vertreten, z. B.

$$CH{\equiv}Cl_3.\ CH{\equiv}N.\ CH{\equiv}CH.\ CH{<}^{O}_{Cl.}$$

4. Schliesslich können in den Verbindungen, welche ein Kohlenstoffatom enthalten, alle vier Wasserstoffatome durch einwerthige und zweiwerthige etc. Atome oder Radicale vertreten werden, z. B.

$$C{\equiv}Cl_4.\ C{\equiv}O_2.\ C\begin{cases}\equiv N\\ -Cl.\end{cases}\ C{\equiv}(CH_3)_4.$$

Indem wir die ein-, zwei- und dreiwerthigen Kohlenwasserstoffradicale $\overset{I}{CH_3}$, $\overset{II}{CH_2}$, $\overset{III}{CH}$ an Stelle von Wasserstoff substituiren, gelangen wir zu den kohlenstoffreicheren, gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, in welchen wir wieder alle Substitutionen vornehmen können, wie in CH_4, z. B.



In den aliphatischen Kohlenwasserstoffen lässt sich Wasserstoff nur schwer direct durch andere Elemente ersetzen; Chlor und allenfalls Brom vermögen

Wasserstoff zu verdrängen und sich an seine Stelle zu lagern, und man muss sich dieser Verbindungen bedienen, um neue Derivate zu erhalten; bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen und deren Derivaten hingegen kann Wasserstoff des Benzolringes auf directem Wege nicht nur sehr leicht durch die Halogene, sondern auch bei Einwirkung von Salpetersäure oder Schwefelsäure durch die Nitrogruppe $-NO_2$ und die Sulfogruppe $-SO_3H$ ersetzt werden, z. B.

$$C_6H_6 + \frac{HO}{HO}\!>\!SO_2 = \frac{C_6H_5}{HO}\!>\!SO_2 + H_2O.$$

Benzol — Schwefelsäure — Benzolsulfonsäure.

$$C_6H_6 + 2\frac{HO}{HO}\!>\!SO_2 = C_6H_4\!<\!\frac{SO_2-OH}{SO_2-OH} + 2\,H_2O.$$

Benzoldisulfonsäure.

$$C_6H_6 + HO-NO_2 = C_6H_5-NO_2 + H_2O.$$

Salpetersäure. — Nitrobenzol.

Diese Sulfonsäure- und Nitroverbindungen sind den schwefligsauren und salpetrigsauren C-Verbindungen isomer; während aber bei den Sulfon- und Nitrokörpern der Schwefel, resp. Stickstoff direct an das Kohlenstoffatom gekettet ist, wird die Bindung bei den Sulfiten und Nitriten durch Sauerstoffatome vermittelt:

$$C_2H_5-O-SOOH. \qquad C_2H_5-ONO.$$

Aethylschweflige Säure. — Aethylnitrit.

Bei den Fettkörpern wirken Schwefelsäure und Salpetersäure nur auf die Alkohole oder ungesättigten Kohlenwasserstoffe ein, mit ihnen Ester bildend, während die gesättigten Kohlenwasserstoffe in der Kälte nicht angegriffen werden:

$$C_2H_5-OH + \frac{HO}{HO}\!>\!SO_2 = \frac{C_2H_5 \cdot O}{OH}\!>\!SO_2 + H_2O.$$

Aethylalkohol. — Aethylschwefelsäure.

Die Sulfonsäure- und Nitroverbindungen der Fettkörper lassen sich nur auf indirectem Wege erhalten, z. B. durch Einwirkung der Alkyljodide auf schweflig- oder salpetrigsaures Silber:

$$AgNO_2 + C_2H_5J = C_2H_5-NO_2 + AgJ.$$

$$Ag_2SO_3 + 2C_2H_5J = C_2H_5-SO_2 \cdot O-C_2H_5 + 2AgJ.$$

Aethylsulfonsäure-Aethylester.

Beim Erhitzen dieser Ester mit Wasser wird Alkohol abgespalten und es entstehen aliphatische Sulfonsäuren.

Die Bindung der Halogenatome im Benzol ist eine weit festere, als in den Methanderivaten, so dass sie meistens nicht durch doppelte Umsetzung gegen andere Gruppen ausgetauscht werden können.

Die Amidokörper werden durch Reduction (z. B. durch nascirenden H) der Nitrokörper erhalten, z. B. $C_6H_5-NO_2 + 6H = C_6H_5-NH_2 + 2H_2O$.

Als Zwischenproducte dieser Reduction erscheinen die Azoverbindungen, denen sich die Diazoverbindungen anschliessen. Diese Körperclassen sind in der Fettreihe nur vereinzelt bekannt; sie enthalten die zweiwerthige Gruppe $-N=N-$, welche bei den Diazoverbindungen nur auf einer Seite, bei den Azoverbindungen aber beiderseitig mit einem Kohlenwasserstoffradical verkettet ist, z. B.

$$C_6H_5-N=N-NO_3. \qquad C_6H_5-N=N-C_6H_5.$$

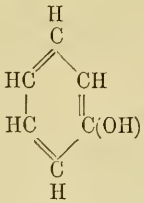
Salpetersaures Diazobenzol. — Azobenzol.

Ausser diesen Producten kann man nach Bamberger durch Erhitzen aromatischer Nitro-Verbindungen mit Zinkstaub und Wasser unter Einhaltung bestimmter Concentrations- und Temperaturverhältnisse alkylirte Hydroxylamine erhalten; dieselbe Reduction findet auch bei halogensubstituirten Producten, und fast quantitativ auch bei Nitromethan statt.

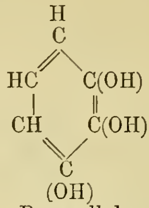
Ersetzt man im Benzol und dessen Homologen Wasserstoffatome des Benzolkerns durch Hydroxyle, so entstehen die den Alkoholen vergleichbaren Phenole, z. B.

$$C_6H_5(OH). \qquad C_6H_4(OH)_2. \qquad C_6H_3(OH)_3.$$

Die Phenole enthalten, wie die tertiären Alkohole, die Gruppe $\equiv$C—OH und können also, wie diese, durch Oxydation keine Aldehyde, Ketone und Säuren bilden, da ja an demselben Kohlenstoff kein vertretbarer Wasserstoff mehr vorhanden ist. Z. B.



Phenol.



Pyrogallol.

Durch Vertretung der Wasserstoffatome im Benzol durch Alkoholradicale erhält man die kohlenstoffreicheren homologen Benzolkohlenwasserstoffe z. B.

Methylbenzol	$C_6H_5(CH_3)$.
Dimethylbenzol	$C_6H_4(CH_3)_2$.
Trimethylbenzol	$C_6H_3(CH_3)_3$ etc.

In diesen Verbindungen, sowie in deren Derivaten (siehe unten) bewahrt der Benzolrest die specifischen Eigenschaften des Benzols; sein Wasserstoff kann leicht durch Halogene, die Gruppe—NO_2 und—SO_3H etc., ersetzt werden; hingegen verhalten sich die Seitengruppen ganz analog den Kohlenwasserstoffen der Fettreihe; während z. B. im Benzolrest enthaltene Halogenatome sehr fest gebunden sind, reagiren die der Seitenketten ganz so, wie in den Methanderivaten, und man kann sie folglich leicht gegen einwerthige Gruppen austauschen.

Durch die verschiedenartige Substitution entweder im Benzolring oder in den Seitenketten erhält man zwei Reihen isomerer Verbindungen. So leiten sich z. B. vom Methylbenzol oder Toluol folgende isomere Reihen ab:

Monochlortoluol	C_6H_4Cl—CH_3.	Benzylchlorid	C_6H_5—CH_2Cl.
Kresol	$C_6H_4(OH)$—CH_3.	Benzylalkohol	C_6H_5—$CH_2(OH)$.
Amidotoluol	$C_6H_4(NH_2)$—CH_3.	Benzylamin	C_6H_5—$CH_2(NH_2)$.

Indem in den Seitenketten die Wasserstoffatome durch Hydroxyle ersetzt werden, entstehen die wahren Alkohole der Benzolreihe, welche durch Oxydation Aldehyde und Säuren bilden können, z. B.

C_6H_5—CH_3.	C_6H_5—CH_2OH.	C_6H_5—COH.	C_6H_5—$COOH$.
Methylbenzol.	Benzylalkohol.	Benzaldehyd.	Benzoesäure.

Substitution im Kerne wird auch mit endo-, Substitution in der Seitenkette mit exobezeichnet, z. B. C_6H_4Cl—CH_3, Endochlortoluol, C_6H_4—CH_2Cl, Exochlortoluol, ω- bedeutet Substitution am letzten C-Atome der Seitenkette (z. B. C_6H_5—CH_2—CH_2Cl, ω-Chloräthylbenzol), von welchem aus dann mit α-, β- etc. weiter gezählt wird z. B.

C_6H_5—CH_2—$CHCl$—CH_2 α- Chlorpropylbenzol.

Aus den bisherigen Betrachtungen ergibt sich, dass die Atome gewissermassen die Bausteine bilden, aus denen das Gebäude des Moleküls errichtet wird. Wie man nun aus derselben Anzahl von Bausteinen zwei ganz verschiedene Gebäude errichten kann, so lässt sich durch die verschiedenen Anordnungen der Atome im Molekül die Existenz von Verbindungen voraussehen, welche, trotzdem sie aus gleichviel Atomen der gleichen Elemente bestehen, dennoch verschiedene chemische und physikalische Eigenschaften zeigen werden. Solche Verbindungen sind in der That in grosser Anzahl bekannt und werden isomere genannt.

Ueber Isomerie und ihre Arten vergl. Allg. Chemie S. 40 und Benzolderivate S. 243.

Umwandlungen und Zersetzungen der Kohlenstoffverbindungen.

1. Einwirkung chemischer Agenzien.

a) Der atmosphärische Sauerstoff wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nur auf einige Verbindungen ein; in der Glühhitze verbrennt er sie sämmtlich.

Activer oder nascirender Sauerstoff (Braunstein oder Kaliumbichromat und Schwefelsäure etc.) vereinigt sich entweder direct oder entzieht Wasserstoff in Form von Wasser oder vollbringt beides gleichzeitig.

b) Die Halogene wirken substituirend; ungesättigte Verbindungen führen sie durch ihre Addition in gesättigte über und wirken erst dann substituirend:

$$C_2H_4 + 2Cl = C_2H_4Cl_2;\ C_2H_4Cl_2 + 4Cl = C_2H_2Cl_4 + 2HCl.$$

Jod wirkt nur substituirend bei Gegenwart oxydirender Substanzen, welche die entstehende HJ zerstören, da diese sonst die gebildeten Jodide wieder reducirt:

$$CH_4 + J_2 = CH_3J + HJ. — CH_3J + HJ = CH_4 + J_2.$$

Bei Gegenwart von Wasser wirken sie oxydirend, indem sie das Wasser zersetzen und den Sauerstoff desselben auf die organische Verbindung einwirken lassen:

$$H_2O + 2Cl = 2HCl + O.$$

Ferrichlorid wirkt gelinde oxydirend, indem es in Ferrochlorid übergeht, z. B.

$$C_6H_4(OH)_2 + 2\ FeCl_3 = C_6H_4O_2 + 2HCl + 2FeCl_2.$$

c) Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure ersetzen das alkoholische Hydroxyd durch Chlor, Brom oder Jod, z. B. $C_2H_5OH + HCl = C_2H_5Cl + H_2O$; durch überschüssige Jodwasserstoffsäure werden jedoch die gebildeten Jodide reducirt (siehe b).

d) Schwefelsäure wirkt auf die Alkohole der Fettkörper, wie auf die Hydroxyde der Metalle, z. B.

$$C_2H_5—OH + {HO \atop HO}{>}SO_2 = {C_2H_5 — O \atop HO}{>}SO_2 + H_2O.$$

Mit aromatischen Körpern bildet sie unter Abspaltung von Wasser Sulfonsäuren, z. B. $C_6H_6 + H_2SO_4 = C_6H_5—SO_3H + H_2O$.

Viele organische Körper werden von concentrirter Schwefelsäure zersetzt oder verkohlt, indem ihnen die Elemente des Wassers entzogen werden.

e) Salpetersäure wirkt auf die Alkohole der Fettkörper, wie auf die Hydroxyde der Metalle, z. B.

$$C_2H_5—OH + HNO_3 = C_2H_5—NO_3 + H_2O;$$

auf die aromatischen Körper wirkt sie nitrirend, indem ein oder mehrere Atome Wasserstoff durch die Gruppe NO_2 ersetzt werden, z. B.

$$C_6H_6 + HNO_3 = C_6H_5—NO_2 + H_2O;$$

in vielen Fällen wirkt die Salpetersäure oxydirend, wobei nicht selten ein Theil des Kohlenstoffes in Oxalsäure oder Kohlendioxyd übergeführt wird.

f) Nascirender Wasserstoff (Natriumamalgam + Wasser) wirkt reducirend, wobei eine einfache Addition, eine Sauerstoffentziehung oder beides zugleich stattfindet, z. B.

$$C_6H_5NO_2 + 6H = C_6H_5—NH_2 + 2H_2O;$$

chlor-, brom- und jodhaltigen Substitutionsproducten entzieht der Wasserstoff das Chlor, Brom oder Jod und tritt an deren Stelle ein, so dass auf diese Art die ursprüngliche Verbindung regenerirt wird.

Aehnlich wirken Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, Zinnchlorür, Salzsäure, Zinkstaub, Natriumhydroxyd, in saurer Lösung Zink oder Eisen mit Säuren, ferner Jodwasserstoffsäure.

g) Kalium- oder Natriumhydroxyd zersetzen in wässriger oder alkoholischer Lösung die zusammengesetzten Aether (Ester) [sog. Verseifung]:

$$\underset{\text{Aethylacetat.}}{C_2H_5—C_2H_3O_2} + KOH = \underset{\text{Aethylalkohol.}}{C_2H_5-OH} + \underset{\text{Kaliumacetat.}}{C_2H_3KO_2.}$$

Die Chloride, Bromide und Jodide werden in Hydroxylderivate übergeführt:

$$C_2H_5Cl + KOH = C_2H_5—OH + KCl.$$

Die festen Hydroxyde der Alkalien wirken, wenn sie mit organischen Körpern geschmolzen werden, oxydirend, indem sie Sauerstoff für Wasserstoff substituiren und letzteren frei machen, z. B.

$$C_2H_5—OH + KOH = C_2H_3KO_2 + 4H.$$

Häufig werden dabei complicirte Moleküle in mehrere einfache Säuremoleküle gespalten, z. B.

$$\underset{\text{Glykose.}}{C_6H_{12}O_6} + 6NaOH = \underset{\text{Natriumoxalat.}}{3C_2Na_2O_4} + 18H.$$

h) Phosphortrichlorid und Phosphortribromid ersetzen die Hydroxylgruppe durch Chlor resp. Brom:

$$3C_2H_5—OH + PCl_3 = 3C_2H_5Cl + H_3PO_3.$$

i) Phosphorpentasulfid ersetzt den Sauerstoff der Hydroxylgruppe durch Schwefel.

2. Einwirkung der Wärme.

Setzt man nichtflüchtige organische Substanzen bei Luftabschluss der Einwirkung der Hitze aus (trockene Destillation), so gruppiren sich ihre Elemente in anderer Weise, und es entstehen neben Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Wasser etc. zahlreiche organische Verbindungen von einfacherer Zusammensetzung, und Kohle bleibt zurück. Auch die bei einer gewissen Temperatur

unzersetzt flüchtigen Verbindungen werden unter Abscheidung von Kohle zersetzt, wenn man sie in Dampfform durch glühende Röhren leitet.

Die so entstehenden zahlreichen flüchtigen Verbindungen lassen sich theilweise in gekühlten Vorlagen verdichten, theilweise aber verbleiben sie in Gasform. Das Verdichtete besteht aus zwei Schichten, einer wässerigen, welche verschiedene Körper gelöst enthält und einer meist dunkel gefärbten Schicht, welche Theer genannt wird.

3. Zersetzung durch Fermente.

(Gährung, Fäulnis, Verwesung.)

Von organisirten Fermenten genügen schon sehr kleine Mengen, um sehr grosse Quantitäten zersetzbarer Stoffe zu zerlegen, indem sich diese Fermente während des durch sie veranlassten Spaltungsprocesses mit grosser Schnelligkeit vermehren. Zu dieser Entwickelung und Vermehrung ist jedoch die Anwesenheit gewisser Nährstoffe nothwendig, namentlich die von stickstoffhaltigen Körpern und von gewissen anorganischen Salzen.

Bei ungeformten Fermenten findet während der Gährung keine Neubildung derselben statt; sie können daher nur eine bestimmte Menge des zersetzungsfähigen Körpers zerlegen.

Die durch die Fermente erfolgende Spaltung organischer Körper in einfachere Verbindungen bezeichnet man im Allgemeinen als Gährung.

Als Gährung im engeren Sinne oder eigentliche Gährung bezeichnet man den Zerfall der Zuckerarten unter der Einwirkung von Fermenten; hierher gehört die alkoholische, die Buttersäure-, die Milchsäure- und die schleimige Gährung.

Zu den Gährungsprocessen im weiteren Sinne gehören die Processe der Fäulnis, der Verwesung, der Essigsäuregährung, die Spaltung der Glykoside durch Fermente, die Umwandlung der Stärke durch Diastase etc. Die eigentliche Gährung, die Fäulnis und die Verwesung werden durch organisirte Fermente (s. d.) hervorgerufen.

Physikalische Eigenschaften der Kohlenstoffverbindungen.

1. Molekularvolumen oder specifisches Volumen der Moleküle nennt man die relativen Räume, welche die Molekulargewichte verschiedener Körper einnehmen, wobei conventionell für gasförmige Körper Wasserstoff, für flüssige und feste Körper Wasser als Vergleichungseinheit angenommen wird.

Man findet die specifischen Volumina mittels Division des Molekulargewichtes des Körpers durch sein specif. Gewicht, z. B.

a. Gasförmiger Körper. Essigsäure, Mol.-Gew. 50, hat im Dampfzustande die Dichte 30.

30 Gew.-Thle. erfüllen 1 Vol., folglich 60 Gew.-Tle. erfüllen x Vol.

$$30:1 = 60:x \qquad x = \frac{60}{30} \qquad x = 2.$$

Ebenso findet man das spec. Vol. aller anderen Gase = 2.

b. Flüssiger und fester Körper. Dasselbe wird erhalten, wenn man sie bei bestimmten Temperaturen, z. B. bei ihren Siede-, resp. Schmelzpunkten vergleicht. Z. B. Äthylalkohol, Mol.-Gew. 46, hat bei seinem Siedepunkte das spec. Gew. 0·736, also das spec. Vol. $\frac{46}{0{\cdot}736} = 62{\cdot}5$, d. h. die dem Molekulargewichte des Aethylalkohols entsprechende Gewichtsmenge nimmt bei ihrem Siedepunkte (78°) 62·5 Raumtheile ein. Auch das spec. Volum kann mitunter Aufschlüsse über die Constitution der betr. Körper geben. So zeigen z. B. manche homologe Reihen für jede Zunahme von CH_2 eine Zunahme des spec. Vol. von annähernd 22 (Aetylalkohol, spec. Vol. = 62·5, Butylalkohol, spec. Vol. = 84·8 etc.), wenn sie dieselbe Atomverkettung besitzen und lassen sich in vielen Fällen Abweichungen auf andere Atomverkettungen zurückführen. Für H in organische Verbindungen eintretende Cl- oder Br-Atome nehmen einen grösseren Raum ein, wenn sie von ein und demselben C-Atom gebunden sind, als bei ihrer Bindung an verschiedene C-Atome. In Benzol für H eintretende Radicale nehmen mehr Raum ein, wenn sie in Parastellung sind, als wie in Metastellung und in dieser mehr als in Orthostellung etc.

2. Schmelz- und Siedepunkt. Im Allgemeinen ist ein organischer Körper um so leichter schmelzbar oder flüchtig, je einfacher das Molekül desselben constituirt ist; je complicirter dasselbe ist, um so höher liegen die Schmelz- und Siedetemperaturen, und um so leichter findet Zersetzung beim Erhitzen statt.

Jede Kohlenstoffverbindung zeigt in reinem Zustande, wenn sie überhaupt schmelzbar und flüchtig ist, einen bestimmten Schmelz-, resp. Siedepunkt, welche daher stets zur Charakterisirung der Substanz festgestellt werden müssen und deren Constanz eines der besten Zeichen der Reinheit der Substanz ist.

Gemenge von Körpern mit verschiedenem Siedepunkt kann man häufig durch fractionirte Destillation trennen. Viele Körper, die an der Luft sich beim Sieden zersetzen, lassen sich unter vermindertem Druck unzersetzt destilliren.

Die Siedepunkte lassen gewisse Beziehungen zur Zusammensetzung der Körper erkennen, besonders sind in einigen homologen Reihen die Siedepunktsdifferenzen annähernd proportional den Zusammensetzungsdifferenzen; diese Siedepunktsdifferenzen sind jedoch bei den verschiedenen homologen Reihen verschiedene, z. B.:

		Siedepunkt.	
Aethylalkol	C_2H_6O	78·4°	19 Differenz.
Normalpropylalkohol	C_3H_8O	97·4°	
Normalbutylalkohol	$C_4H_{10}O$	117·0°	19·6 »
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	119°	22 Differenz.
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	141°	
Normalbuttersäure	$C_4H_8O_2$	162°	21 »

Da nur homologe Verbindungen mit gleicher Atomverkettung annähernd gleiche Abstände der Siedepunkte zeigen, während isomere Verbindungen mit anderer Atomverkettung erheblich im Siedepunkt abweichen, so ist die Siedepunktsbestimmung ein wichtiges Hilfsmittel zur Erforschung der Constitution.

Die Schmelzpunkte zeigen gleichfalls gewisse Beziehung zur Constitution der Verbindungen.

Unter den disubstituirten Benzolverbindungen besitzt die Paraverbindung fast stets einen höheren Schmelzpunkt als die Ortho- und Metaverbindung.

Bei den normalen Säuren der Ameisensäure- und Oxalsäurereihe erhöht der Eintritt einer CH_2-Gruppe den Schmelzpunkt, während der nächste ihn wieder erniedrigt, so dass also Glieder mit ungeraden C-Atomen niedriger schmelzen, als die beiden benachbarten mit geraden C-Atomen. Z. B. schmilzt Ameisensäure, CH_2O_2, bei + 8·4°, Essigsäure, $C_2H_4O_2$, bei + 17°, Propionsäure, $C_3H_6O_2$, bei — 24°, Buttersäure, $C_4H_8O_2$, bei + 7°.

Bei isomeren Körpern ist der Schmelzpunkt um so höher, je mehr CH_3-Gruppen vorhanden sind etc.

3. Optisches Verhalten. *a. Lichtbrechung.* Wie alle durchsichtigen Substanzen haben auch die Kohlenstoffverbindungen ein verschiedenes Lichtbrechungsvermögen, wobei bekanntlich der Quotient aus dem Sinus des Brechungswinkels (r) in den Sinus des Einfallswinkels (i) für jede Substanz eine constante Grösse ist, welche Brechungscoëfficient (n) genannt wird.

$$\text{Sin. } r : \text{Sin. } i = n.$$

Der Brechungscoëfficient wechselt mit der Temperatur, also mit dem specifischen Gewichte (d) der Substanz; der Ausdruck $\frac{n-1}{d}$ ist aber erfahrungsgemäss für alle Temperaturen nahezu eine constante Grösse und wird specifisches Brechungsvermögen genannt.

Das Product aus dem specifischen Brechungsvermögen mit dem Molekulargewichte (m) wird Molekularbrechungsvermögen oder Molekularrefraction genannt.

Das Product aus dem specifischen Brechungsvermögen der Elemente mit deren Atomgewicht heisst Atomrefraction.

Die Molekularrefraction einer flüssigen Kohlenstoffverbindung ist gleich der Summe der Atomfractionen.

In homologen Reihen wächst die Molekularrefraction constant um etwa 4·5 für jede CH_2-Gruppe.

Isomere Körper gleicher Constitution haben gleiche Molecularrefraction.

b. Ablenkung der Polarisationsebene. Viele natürlich vorkommende organische Verbindungen drehen die Schwingungsebene des polarisirten Lichtstrahls, und zwar meistens nur im gelösten Zustande, nach rechts oder links, sie heissen deshalb rechts- oder linksdrehend, im Allgemeinen optisch aktiv oder circularpolarisirend. Die Grösse der Drehung ist proportional der Länge der Schicht und dem Gehalte der Lösung an wirksamer Substanz, so dass man aus dem Drehungswinkel die Menge der Substanz ermitteln kann.

Die Eigenschaft krystallisirter Körper, die Ebene des polarisirten Lichtes abzulenken, braucht nicht der Lagerung der Atome im Molekül zugeschrieben zu werden, sondern lässt sich durch die Anordnung der Moleküle selbst erklären. Die Ablenkung der Lichtebene in gelösten Substanzen und noch mehr in gasförmigen lässt hingegen die Annahme, dass diese Ablenkung durch eine bestimmte Lagerung der Moleküle bedingt sei, nicht mehr zu, da hier freibewegliche Moleküle vorhanden sind und daher hier der Anordnung der Atome

im Molekül ein Einfluss auf die Lichtebene zugeschrieben werden muss. Es ist nun in der That gelungen, nachzuweisen, dass bei den organischen Verbindungen, welche optisch activ sind, eine bestimmte Anordnung der Atome im Molekül vorhanden ist, wie aus Capitel „Stereochemie" (S. 43) zu ersehen ist.

Specifische Drehung eines Körpers nennt man den Winkel, um welchen die Polarisationsebene durch eine Flüssigkeitsschicht gedreht wird, welche 1 Decimeter lang ist und im Cubikcentimeter 1 Gramm der Substanz aufgelöst enthalten würde. Die Art und Grösse der Drehung einer Substanz ist eine constante Grösse und gehört zu den charakteristischen Merkmalen der Substanz.

Eintheilung der Kohlenstoffverbindungen.

Nach der Art der Bindung der Kohlenstoffatome unterscheidet man folgende drei Classen:

1. Fettkörper oder Methanderivate. Verbindungen, deren Moleküle nur offene Kohlenstoffketten enthalten. Fettkörper, auch aliphatische Verbindungen (ἄλειφαρ, Fett) genannt, weil viele der hierher gehörendem Verbindungen, besonders die Säuren der Reihe $C_n H_{2n} O_2$, in Thier- und Pflanzenfetten vorkommen. Man unterscheidet:

a. Gesättigte Verbindungen. Die verbundenen vierwerthigen Kohlenstoffatome sind durch je eine Verbindungseinheit aneinander gekettet, und alle anderen Verbindungseinheiten der Kohlenstoffatome sind durch Atome anderer Elemente oder durch Atomgruppen gesättigt.

b. Ungesättigte Verbindungen. Dieselben enthalten Kohlenstoffatome in zwei- oder dreifacher Bindung und haben die charakteristische Eigenschaft, sich mit Wasserstoff, den Halogenen, deren Wasserstoffsäuren etc. direct zu verbinden, worauf sie die Kohlenstoffatome ebenso in einfachster Bindung enthalten, wie die Fettkörper, aus denen sie leicht durch Entziehung von Wasserstoff, Chlor etc. entstehen.

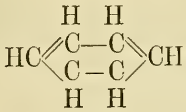
2. Aromatische Verbindungen (Benzolderivate). So genannt, weil viele Verbindungen dieser Abtheilung in ätherischen Oelen, Balsamen, Harzen und anderen aromatisch riechenden Stoffen vorkommen; dieselben unterscheiden sich von den aliphatischen Verbindungen dadurch, dass sie im Verhältnis zum Kohlenstoff einen sehr geringen Wasserstoffgehalt besitzen (ein der einfachsten Verbindung dieser Gruppe, dem Benzol, C_6H_6, entsprechender gesättigter Kohlenwasserstoff müsste die Formel C_6H_{14} haben), aber sich dennoch wie gesättigte Verbindungen verhalten, d. h. nicht wie die ungesättigten Verbindungen durch Addition von Wasserstoff, Chlor etc. in gesättigte Verbindungen übergeführt werden können. Dieses Verhalten wird durch die Annahme erklärt, dass die aromatischen Verbindungen geschlossene Atomketten enthalten, während die Atomketten der Fettkörper offene sind. Man unterscheidet:

a. Isocyklische Verbindungen. Verbindungen, deren Moleküle in der geschlossenen Kette ausschliesslich Kohlenstoffatome enthalten (Benzolderivate etc.).

b. Heterocyklische Verbindungen, deren Moleküle neben Kohlenstoffatomen auch andere Atome als Glieder geschlossener Ketten enthalten.

3. Verbindungen, deren Constitution noch nicht genügend erforscht ist. Diese betrachtet man noch in der Gruppirung, die zu einer Zeit aufgestellt wurde, da die organische Chemie noch wenig entwickelt war. Die Körper dieser einzelnen Gruppen sind sich daher häufig nur in sehr wenigen, meist nur physikalischen Eigenschaften ähnlich und sobald die Constitution eines dieser Körper vollkommen erkannt ist, kann er aus diesen Gruppen ausgeschieden werden und seine Einreihung in das System finden. Hiezu gehören noch viele Alkaloïde, Glucoside, Harze, Bitterstoffe, Farbstoffe, Eiweissstoffe etc.

C. Arnold.

Kohlenwasserstoffe sind Verbindungen des Kohlenstoffes mit Wasserstoff. Sie lassen sich in zwei grosse Gruppen theilen, solche, in denen eine offene Kohlenstoffkette enthalten ist, und solche, die einen geschlossenen Kohlenstoffring enthalten, wie dies die Formeln $CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_3$ für Hexan und  für Benzol andeuten.

A) Kohlenwasserstoffe mit offener Kohlenstoffkette.

I. Die gesättigten Verbindungen dieser Reihe entsprechen der Formel C_nH_{2n+2}; sie heissen auch **Aethane, Grenzkohlenwasserstoffe** oder **Paraffine**; die 4 ersten Glieder (Methan CH_4, Aethan C_2H_6, Propan C_3H_8, Butan C_4H_{10}), sind bei Zimmertemperatur gasförmig, höher hinauf bilden die Kohlenwasserstoffe Flüssigkeiten mit stets ansteigendem Siedepunkt, (Pentan C_5H_{12} siedet bei 38°, Hexan C_6H_{14} bei 71°, Heptan C_7H_{16} bei 98°); von $C_{16}H_{34}$ an sind es feste Körper. — Die Paraffine sind durch ihre grosse Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agentien ausgezeichnet; durch Chromsäure, Salpetersäure, concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure werden sie absolut nicht angegriffen; durch Einwirkung der Halogene bilden sie Substitutionsproducte. Methan, Aethan und Propan kommen nur in je einer Modification vor, Butane sind zwei, Pentane drei bekannt; mit steigender Kohlenstoffatomzahl steigt auch, dem rein mathematischen Permutationsgesetz entsprechend, die Zahl der Isomeren, so dass beispielsweise von einer Verbindung $C_{13}H_{28}$ schon 799 Isomere theoretisch vorausgesehen sind.

Künstliche Darstellung von Paraffinen: 1. Aus Alkyljodiden durch Einwirkung von metallischem Natrium:

$(2CH_3J + Na_2 = 2JNa + C_2H_6;\ CH_3J + C_2H_5J + 2Na = 2JNa + C_3H_8)$;

2. durch Elektrolyse der sogenannten fetten Säuren $(CH_3.COOH = C_2H_6 + CO_2 + H_2)$;

3. durch Erhitzen der Natronsalze fetter Säuren mit festem Aetznatron:

$(CH_3COONa + NaOH = CO_3Na_2 + CH_4)$;

4. durch Einwirkung von Wasserstoff auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe (Addition) oder Halogensubstitutions-Producte der Paraffine (Rückwärts-Substitution).

II. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe sind solche, die eine oder mehrere doppelte Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen enthalten, wonach sie als einfach, zweifach etc. ungesättigte Verbindungen bezeichnet werden. — Der Name „ungesättigt" für diese Verbindungen rührt davon her, dass sie die Fähigkeit haben, unter Ueberführung der doppelten Bindung in einfache Wasserstoff, Halogene, Schwefelsäure, unterchlorige Säure etc. zu addiren, wodurch sie in „gesättigte" Verbindungen übergehen, denen diese Additionsfähigkeit nicht mehr zukommt.

α) Einfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe, **Olefine, Alkylene, Aethylene**, entsprechen der allgemeinen Formel C_nH_{2n}. Ihr Name leitet sich davon ab, dass das Aethylen (C_2H_4) sich mit Chlor zu einer öligen Flüssigkeit verbindet (daher ölbildendes Gas, Gas oléfiant). Aethylen (C_2H_4) und Propylen (C_3H_6) sind nur in je einer, Butylen (C_6H_8) ist in drei, Pentylen (C_5H_{10}) bereits in fünf verschiedenen isomeren Formen bekannt; die ersten drei Glieder sind Gase, die mittleren Glieder sind Flüssigkeiten, von $C_{27}H_{54}$ (Ceroten) an sind es feste Körper. Durch Addition von Wasserstoff gehen sie in Paraffine, durch Addition von Halogenwasserstoff in Alkylhaloïde über: $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$; $C_2H_4 + HCl = C_2H_5 . Cl$. — Bei den höheren Homologen wird gewöhnlich das Halogen an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom addirt; so liefert $CH_3 . CH_2 . CH = CH_2$ mit Jodwasserstoff das secundäre Butyljodid $CH_3CH_2CHJ . CH_3$. Mit concentrirter SO_4H_2 bilden sie Alkylschwefelsäuren, mit unterchloriger Säure Chlorhydrine zweiwerthiger Alkohole. Mit gewissen Mitteln (wie Zinkchlorid, Borfluorid etc.) zusammen gebracht, liefern sie Polymere, so geht z. B. Amylen C_5H_{10} in Diamylen $C_{10}H_{20}$ und Triamylen $C_{15}H_{25}$ über. — In Folge ihrer bedeutenden Reactions-

fähigkeit, durch die sie sich wesentlich von den ihnen sonst ziemlich ähnlichen Paraffinen unterscheiden, finden die Olefine in der Chemie vielfach Anwendung zur Darstellung der verschiedensten Verbindungen.

Aethylen, C_2H_4, Oelbildendes Gas, auch Elayl, Aetherin, Carbyl, Vinylwasserstoff genannt, bildet sich bei der trockenen Destillation vieler organischer Substanzen und ist auch ein normaler Bestandtheil des Leuchtgases. Es wird erhalten, indem man einem Volum 80%igen Alkohols 6 Volumen concentr. Schwefelsäure zuträufelt; man lässt etwas erkalten und erhitzt im Sandbade. Das sich entwickelnde Gas wird zuerst durch Kalilauge, dann durch Schwefelsäure geleitet. Farbloses, unangenehm riechendes Gas vom spec. Gewicht 0·9784, in Wasser, Alkohol und Aether wenig löslich, durch Druck und Kälte leicht zu verflüssigen, entzündet, mit leuchtender Flamme brennend.

Trimethyläthylen, Amylin, C_5H_{10} oder $(CH_3)_2=C=CH-CH_3$, bildet das als Pental bekannte Anästheticum. Es ist eine klare, farblose, leicht entzündliche, bei 37° siedende Flüssigkeit und bildet den Hauptbestandtheil des rohen Fuselölamylens, das durch Destillation von Gährungsamylalkohol mit Zinkchlorid gewonnen wird.

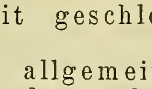
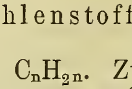
Aethylenchlorid, Elaylchlorür, „Oel der holländischen Chemiker", *Liquor hollandicus*, *Aethylenum chloratum*, $CH_2Cl.CH_2Cl$, wird erhalten durch direkte Vereinigung von Aethylengas mit Chlor: $CH_2.CH_2+Cl_2=CH_2Cl.CH_2Cl$. Aethylengas, erhalten durch Erwärmen von 1 Theil Alkohol mit 6 Theilen Schwefelsäure, wird in einen Kolben geleitet, in welchem sich Braunstein und Salzsäure befinden; das erhaltene Aethylenchlorid wird abdestillirt und gereinigt. — Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit mit chloroformähnlichem Geruch. Mit Wasser nicht, dagegen mit Alkohol, Aether und fetten Oelen mischbar. Das specifische Gewicht beträgt 1,270 und der Siedepunkt liegt bei 85° C. — Die Wirkung ist ähnlich dem Chloroform. Es wird als schmerzstillendes Mittel bei rheumatischen Schmerzen und Neuralgien angewandt. Inhalirt wird es zur Erzeugung allgemeiner Anästhesie an Stelle von Chloroform.

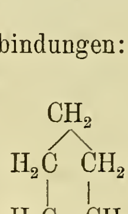
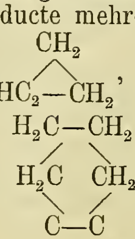
Aethylidenchlorid CH_3-CHCl_2, mit dem vorigen isomer, wird gewonnen durch Einwirkung von fünffach Chlorphosphor auf Aldehyd, auch als Nebenproduct bei der Chloral-Darstellung. — Farblose, leicht bewegliche chloroformähnliche, nicht süsslich riechende Flüssigkeit, mit Wasser nicht, mit Alkohol und Aether mischbar, spec. Gewicht 1,182, Siedepunkt 60° C. — Die Wirkung ist ähnlich dem Chloroform, nur lässt die Narkose schneller nach als bei diesem.

β) Doppelt ungesättigte Kohlenwasserstoffe (Acetylenreihe), der allgemeinen Formel C_nH_{2n-2} entsprechend, kommen zweierlei vor: nämlich solche, wo im Molecüle eine dreifache Bindung enthalten ist, die sogenannten wahren **Acetylene**, und solche, die im Molecül zwei doppelte Bindungen enthalten, die **Isoacetylene**. Erstere erzeugen aus Silber- oder Kupferlösungen charakteristisch gefärbte Niederschläge, letztere nicht. Die beiden ersten Glieder (Acetylen C_2H_2 und Allylen C_3H_4) sind Gase, die höheren Homologen Flüssigkeiten; statt der auf ylen endigenden Namen werden jetzt auch häufig solche angewendet, die auf in ausgehen; also Butin statt Butenylen oder Crotonylen (C_4H_6), Pentin statt Valerylen (C_5H_8) etc.

γ) Mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe sind in grosser Zahl bekannt; die der Formel C_nH_{2n-4} entsprechenden finden sich zum Theil in dem durch trockene Destillation der Knochen entstehenden Thieröl. Sie sind isomer mit den sogenannten Terpenen (siehe unten). — Von den mit dem Benzol und seinen Homologen isomeren Kohlenwasserstoffen der Formel C_nH_{2n-6} sind nur zwei, das Dipropargyl C_6H_6 und das Tropiliden C_7H_8 bekannt.

B) Kohlenwasserstoffe mit geschlossenen Kohlenstoffringen.

I. Kohlenwasserstoffe der allgemeinen Formel C_nH_{2n}. Zu diesen gehören die als Condensationsproducte mehrerer Methylengruppen aufgefassten Verbindungen: Trimethylen , Tetramethylen ,

Pentamethylen  Hexamethylen  und Heptamethylen C_7H_{14}.

Diese Verbindungen sind isomer mit den Olefinen; allgemeine Darstellungsweisen existiren für diese Verbindungen nicht; einzelne sind aus den intramolecularen Ketonen zweiwerthiger Säuren durch Reduction, das Trimethylen aus dem Trimethylenbromid durch Erhitzen mit Natrium gewonnen worden. — Das Hexamethylen ist identisch mit dem aus Benzol durch Wasserstoffaddition entstehenden Product C_6H_{12} = Hexahydrobenzol.

II. Benzol und die von ihm ableitbaren Kohlenwasserstoffe.

α) Benzol C_6H_6 und seine Homologen Toluol, Xylol etc. heissen aromatische Kohlenwasserstoffe; die Homologen entstehen dadurch, dass im Benzol Wasserstoff durch Alkyl ersetzt wird; je nach dem das ersetzende Alkyl nun doppelte Bindungen enthält oder nicht, unterscheidet man ungesättigte und gesättigte Benzolderivate; so ist $C_6H_5 . CH_3$ (Toluol) ein gesättigter, $C_6H_5 . CH = CH_2$ (Styrol) ein ungesättigter Benzolkohlenwasserstoff. Es bezieht sich also diese Nomenclatur nur auf das substituirende Alkyl (die Seitenkette); sie ist aber vom wissenschaftlichen Standpunkt aus nicht zu rechtfertigen, weil ja auch das Benzol selbst und alle seine Homologen (auch die mit „gesättigter“ Seitenkette) bis zu 6 einwerthige Atome oder Gruppen addiren können, also in Consequenz mit der bei den aliphatischen Verbindungen eingeführten Bezeichnungsweise als „ungesättigte Verbindungen“ angesprochen werden müssten.

Die Gewinnung der Benzolhomologen erfolgt nach folgenden allgemeinen Methoden: 1. Durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Brombenzol und Alkylbromid: $C_6H_5Br + CH_3Br + 2Na = C_6H_5CH_3 + 2BrNa$. — 2. Durch trockene Destillation der Calciumsalze aromatischer Säuren mit Aetzkalk. — 3. Ungesättigte Benzolkohlenwasserstoffe entstehen durch Condensation von Benzaldehyd mit Kohlenwasserstoffen. — 4. Durch trockene Destillation von Holz, Harzen, Schieferarten, namentlich aber von Steinkohlen bilden sich eine grosse Zahl theils von Homologen, theils von condensirten Benzolen.

Die Benzolhomologen sind flüchtige Flüssigkeiten von eigenthümlichem Geruche, in Alkohol und Aether unlöslich; durch concentrirte SO_4H_2 werden sie zu Sulfonsäuren, durch concentrirte Salpetersäure in Nitroverbindungen übergeführt. Durch Oxydationsmittel werden die Seitenketten in Carboxylgruppen übergeführt und zwar entsteht aus jeder Seitenkette ein Carboxyl, so dass man die Oxydation zur Unterscheidung isomerer Körper, z. B. des Dimethylbenzols und des Aethylbenzols benutzen kann; ersteres wird eine Phtalsäure, letzteres Benzoësäure geben. — Durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff wird das Benzol in Additionsproducte übergeführt, die als Di-, Tetra-, und Hexahydrobenzol bekannt sind.

Benzol, C_6H_6, wird aus dem Steinkohlentheer gewonnen, indem man die bei 80 bis 85° siedende Fraction durch Einstellen in eine Kältemischung ausfrieren lässt und den entstandenen Krystallbrei abpresst. Das so erhaltene Benzol ist immer thiophenhaltig. — Reines Benzol wird dargestellt durch Destillation von Benzoësäure (1 Th.) mit Aetzkalk (3 Th.). — Im Allgemeinen liefern alle jene aromatischen Derivate, deren Seitenketten blos aus Carboxylen bestehen, bei der Destillation mit den Oxyden der Alkalien oder alkalischen Erden Benzol. Benzol ist eine klare, farblose, wasserhelle, sehr bewegliche Flüssigkeit mit charakteristischem Geruch, leicht flüchtig und mit leuchtender Flamme brennbar. Es erstarrt gegen 0° zu einer krystallinischen Masse, die bei + 6° wieder schmilzt. Sein specifisches Gewicht bei 0° = 0·899, bei 20° = 0·8799. Es ist mischbar mit absolutem Alkohol und Aether, es löst Fette, Harze, Schwefel, Jod und Phosphor. Durch Salpetersäure wird es leicht nitrirt, durch Schwefelsäure sulfonirt. Beim Durchleiten seiner Dämpfe durch glühende Röhren entsteht unter Anderem Diphenyl ($C_6H_5 - C_6H_5$). — Beim Erhitzen mit einem Ueberschuss concentrirter Jodwasserstoffsäure wird es in Hexahydrobenzol $C_6H_6 . H_6$ übergeführt. Es dient in der Technik zur Erzeugung künstlicher Farbstoffe, ferner als Lösungsmittel für Harze und Firnisse, zur Extraction von Fett, in der Analyse etc. Neuerlich ist reines Benzol auch arzneilich als Inhalation und innerlich gegen Influenza empfohlen worden.

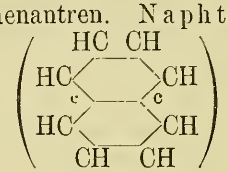
Benzolbromide. Brombenzol, Monobrombenzol, *Benzolum bromatum*, C_6H_5Br, entsteht, wenn man Brom in Benzol einleitet, nachdem man es vorher mit etwas Jod versetzt hat. Je nach der Dauer der Einwirkung des Broms erhält man Mono-, Di- und Tribromide. Das Monobromid wurde in neuerer Zeit als Heilmittel gegen Albuminurie empfohlen. — Das Benzoltribromid, *Benzolum tribromatum*, $C_6H_3Br_3$ bildet farblose Krystalle, die

in Wasser unlöslich, in Aether und Chloroform leicht, in Alkohol etwas schwerer löslich sind. Schmelzpunkt 87° C.

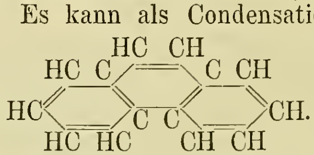
Benzolchloride. Durch Einleiten von Chlor in Benzol entstehen durch Addition die Benzolchloride $C_6H_6Cl_2$, $C_6H_6Cl_4$ und $C_6H_6Cl_6$, wobei die doppelten Bindungen der Kohlenstoffatome des Benzols in einfache übergehen. Wird jedoch das Benzol vorerst mit Jod versetzt und dann erst Chlor eingeleitet, so entsteht zuerst Chlorjod JCl_3, welches durch Substitution die Chlorbenzole C_6H_5Cl, $C_6H_4Cl_2$, $C_6H_3Cl_3$, $C_6H_2Cl_4$, C_6HCl_5 und schliesslich Hexachlorbenzol C_6Cl_6 entstehen lässt. Von nascirendem Wasserstoff werden diese Substitutionsproducte wieder zu Benzol reducirt.

Nitrobenzol, $C_6H_5.NO_2$, entsteht beim Auflösen von Benzol in rauchender Salpetersäure und wird aus dieser Lösung durch Wasser gefällt. Gelbliche, ölige, stark lichtbrechende giftige Flüssigkeit von bittermandelartigem Geruch und brennend süssem Geschmack, spec. Gew. 1·208 bei 15° C, Siedepunkt 205—206°, ist flüchtig, löslich in Alkohol, Aether, fetten Oelen, kaum in Wasser, erstarrt bei + 3° zu Nadeln. Durch reducirende Mittel wird die Nitrogruppe in die Amidogruppe umgewandelt und es entsteht daraus Amidobenzol; mit sauren Reductionsmitteln gibt es Anilin, beim Erhitzen mit Salpetersäure Dinitrobenzol. Technisch unterscheidet man leichtes N. (Mirbanöl, Mirbanessenz), welches als „künstliches Bittermandelöl" zu Parfumeriezwecken Verwendung findet, und schweres N, welches zur Darstellung von rothen Farbstoffen (Fuchsin) verwendet wird.

β) Kohlenwasserstoffe mit condensirten Benzolkernen. Dazu gehören Naphtalin und Phenantren. Naphtalin, $C_{10}H_8$ oder:



wird aus den bei 180—200° C übergehenden Fractionen des Steinkohlentheeres gewonnen. Das Naphtalin (und seine Derivate) addirt leicht 4 Wasserstoffatome, die sich gewöhnlich an einem Benzolkern ansetzen; dabei verliert der hydrirte Kern völlig den ihm eigenthümlichen Charakter und wird einem aliphatischen Radical ganz ähnlich, während der andere Kern völligen Benzolcharakter annimmt. Substitutionsproducte solcher Tetrahydronaphtaline bezeichnet man nach Bamberger als aromatische (ar), wenn die Substitution im nicht hydrirten Kern stattgefunden hat und als acyclische (ac) bei Substitution im hydrirten Kern. — Von Derivaten gibt es bereits je zwei isomere Monoderivate, von Biderivaten sind bei gleichen Substituenten 10, bei ungleichen 14 theoretisch möglich. — Phenantren $C_{14}H_{10}$, kommt ebenfalls im Steinkohlentheer vor; es bildet farblose Blättchen, die in Alkohol mit blauer Fluorescenz löslich sind. Es kann als Condensationsproduct dreier Benzolkerne aufgefasst werden.



Wichtig ist das Phenantren, respective seine Derivate für die Farbenindustrie geworden. (Vergl. *Farbstoffe.*) Hiezu gehören noch Pyren, $C_{16}H_{10}$, Chrysen $C_{18}H_{12}$, Picen $C_{22}H_{14}$, welche sich sämmtlich in den hochsiedenden Theilen des Steinkohlentheers finden.

γ) Kohlenwasserstoffe, die mehrere, nicht condensirte Benzolkerne enthalten.

1. Diphenyl und seine Homologen enthalten zwei unmittelbar an einander gebundene Benzolkerne: $C_6H_5—C_6H_5$ (Diphenyl), $CH_3.C_6H_4—C_6H_4.CH_3$ (Ditolyl) etc. Die Darstellung erfolgt oft nach der auch für die Paraffine üblichen Methode, die Monohalogen-Derivate der betreffenden einfachen Kohlenwasserstoffe mit Natrium zu erwärmen ($2\,C_6H_5Cl + 2\,Na = C_6H_5.C_6H_5 + 2\,ClNa$).

2. Substanzen, in denen die Benzolkerne durch Kohlenstoff- oder andere Atome miteinander verbunden sind; das ist der Fall im Diphenylme-

than und Triphenylmethan, der Stammsubstanz der Rosanilin-Derivate, ferners im Dibenzyl $C_6H_5CH_2 . CH_2C_6H_5$, Anthracen $C_6H_4{=}C_2H_2{=}C_6H_4$, ferners im Acridin und Phenazin, wo die Bindung theilweise oder vollständig durch Stickstoff hergestellt ist etc.

C) Natürlich vorkommende Substanzen, die hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen bestehen.

1. Petroleum, Erdöl, Naphta ist ein in der Nähe von Steinkohlenlagern vorkommendes Gemenge verschiedener Substanzen, hauptsächlich gewisser Kohlenwasserstoffe. — Je nach dem Fundort wechselt auch die Zusammensetzung des Petroleums. Das kaukasische und indische Petroleum enthält bis zu 40% fester Paraffine, die bei starkem Abkühlen der höchstsiedenden Fraction auskrystallisiren; durch Centrifugiren von anhaftender Flüssigkeit befreit, bilden sie das Belmontin des Handels. Die im kaukasischen Petroleum sonst noch enthaltenen Kohlenwasserstoffe gehören der Reihe der Olefine an; sie sind es, welche hauptsächlich die Producte der fractonirten Destillation des Rohpetroleums: Petroläther (*Aether Petrolei*, Gasolin), Petroleumbenzin (Benzin, *Benzinum Petrolei*), Ligroin, Brennpetroleum (Steinöl, Kerosin) etc. zusammensetzen. — Das amerikanische Petroleum enthält vorwiegend flüssige Paraffine, daneben noch hexahydrirte Benzole. Aus dem Petroleumrückstand werden die bei 35—45° schmelzenden Kohlenwasserstoffe für sich abgeschieden und gereinigt, um als Vaselin (Mineralfett) in den Handel gebracht zu werden; die Verwendbarkeit des Vaselins als Salbengrundlage wird vielfach bestritten. — Als Vulkanöl werden die dickflüssigen über 250° siedenden Bestandtheile des Petroleums bezeichnet, die als Schmiermittel dienen.

2. Erdwachs, Ozokerit, Nephtigil, im Congenerationskreise des Petroleums, gelb bis bräunlich bis schwärzlich gefärbt, schmilzt beim Erhitzen und verbrennt dann mit Entwicklung eines unangenehmen Geruches; mit SO_4H_2 behandelt und unter Thierkohle entfärbt, dient es als Ceresin zum Ersatz und zur Verfälschung des Wachses.

3. Theerarten. a) Der aus Torf, Braunkohle (Braunkohlentheer) und ähnlichem gewonnene Theer enthält eine ganze Reihe fester Paraffine; das Gemisch dieser Substanzen bildet in gereinigtem Zustande das eigentliche sogenannte Paraffin; dasselbe besteht zu etwa 40% aus den Kohlenwasserstoffen $C_{22}H_{46}$, $C_{24}H_{50}$, $C_{26}H_{54}$, $C_{28}H_{58}$. — Hochsiedende flüssige Destillationsproducte der Braunkohle, resp. des Petroleums, bilden das flüssige Paraffin oder Vaselinöl. Als eigentliches Paraffin bezeichnet man dagegen nur die festen Kohlenwasserstoffe dieser Reihe. Anwendung finden diese Paraffine in der Kerzenfabrication, zum Paraffiniren, zur Darstellung der pharmaceutischen Präparates Ung. Paraffini etc. — b) Holztheer und Steinkohlentheer enthalten hauptsächlich vom Benzol derivirende Kohlenwasserstoffe, namentlich Naphtalin, Phenantren, Anthracen (siehe oben). Bei der trockenen Destillation der Steinkohle bilden sich ausserdem noch gasförmige Olefine (mit wenig Paraffinen), die als Leuchtgas Verwendung finden (siehe Kohlenstoff).

4. Zu den natürlich vorkommenden Kohlenwasserstoffen gehören auch die in den meisten ätherischen Oelen enthaltenen Terpene, die zumeist der Formel $C_{10}H_{16}$ entsprechen. Dieselben sind nach WALLACH, BAMBERGER und Anderen wohl als Derivate hydrirter Benzole aufzufassen. — Nach ihrem Verhalten gegen salpetrige Säure und andere Reagentien werden sie in einzelne Gruppen getheilt, deren Besprechung einem eigenen Artikel überlassen bleiben muss. A. KWISDA.

Kupfer, *Cuprum*, Cu = 63, edles Schwermetall, kommt gediegen in Ungarn, Sibirien, China, Japan vor. Von seinen Erzen sind die wichtigsten Rothkupfererz (Cu_2O), Kupfermalachit und Kupferlasur (beides basische Kupfer-

carbonate), ferners die sulfidischen Erze Kupferglanz Cu_2S, Kupferkies CuFeS, seltener kommt $CuSO_4$ (in den sogenannten Cementwässern) gelöst vor. Die Gewinnung erfolgt aus den oxydischen Erzen durch Reduction mit Kohle, aus den sulfidischen durch einen Röstprocess zur Gewinnung des Kupfersteins, aus welchem dann durch Erhitzen in Retorten Schwarzkupfer dargestellt wird, das man vor einem Gebläsefeuer in Garkupfer verwandelt. Das Kupfer ist ein ziemlich weiches Metall von charakteristischer Farbe (Kupferroth) und deutlichem Glanz, sehr politurfähig, geschmeidig und ductil; es lässt sich hämmern und zu Drähten ausziehen, die so fest sind, dass ein Draht von 2 *mm* Dicke erst bei einer Belastung von 146 *kg* reisst. Es ist ein ausgezeichneter Leiter der Wärme und Elektricität, schmilzt bei Hellrothgluth und ist bei Weissgluth etwas flüchtig. An trockener Luft ziemlich beständig, überzieht es sich an feuchter Luft rasch mit einer Schichte von basischem Kupfercarbonat (Grünspan); die Grünspanbildung wird durch organische Säuren, Fette, Ammoniak und verdünnte Alkalien wesentlich befördert und es entstehen dabei leicht ablösbare, giftige Ueberzüge auf dem Metall, weshalb kupferne Kochgeschirre innen stets vollständig verzinnt sein müssen. Beim Erhitzen von Kupfer an der Luft bildet sich der Kupferhammerschlag, eine braune, leicht abspringende Kruste aus Kupferoxyd und Kupferoxydul.

Durch verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure wird Kupfer direct nicht angegriffen; lässt man es mit diesen Säuren, oder mit Ammoniak befeuchtet an der Luft liegen, so nimmt es Sauerstoff (und CO_2?) auf und löst sich allmälig.

Es legirt sich mit den meisten Metallen; viele dieser Legirungen werden in der Praxis benützt. So sind Messing, Tombak, Weissmessing, Talmigold, Prinzmetall u. a. Legirungen aus Kupfer und Zink, die härter und minder leicht oxydirbar, ferners leichter schmelzbar und giessbar sind, als reines Kupfer. Die sogenannten Bronzen sind Kupfer-Zinnlegirungen; es gehören hieher Kanonen- und Glockenmetall, und Uchatius-Bronze. Kleine Mengen Phosphor erhöhen die Gleichmässigkeit und Widerstandsfähigkeit der Bronze (Phosphorbronze). Auch die Legirungen aus Kupfer, Zink und Zinn werden als Bronzen bezeichnet; namentlich die Statuenbronze ist in dieser Weise zusammengesetzt.

Kupfer-Verbindungen. Das Kupfer liefert zwei Reihen von Verbindungen solche, in denen ein zweiwertiges Atom Cu auftritt (Cupri-Verbindungen) und solche, in denen ein zweiwertiges Doppelatom Cu_2 enthalten ist (Cupro-Verbindungen); von letzteren sind ausser den natürlich vorkommenden Rothkupfererz (Cu_2O) und Kupferglanz (Cu_2S) nur noch das Kupferchlorür Cu_2Cl_2 und der Kupferwasserstoff Cu_2H_2 von Belang.

Man erhält das Kupferchlorür durch Erwärmen einer Kupferchloridlösung mit metallischem Kupfer und Zusatz von Wasser als weissen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, der in Salzsäure zu einer kohlenoxydabsorbirenden Flüssigkeit löslich ist. — Kupferwasserstoff, Kupferhydrid, entsteht als gelbrother Niederschlag, wenn man eine Lösung von Kupfervitriol mit unterphosphoriger Säure versetzt; beim Erwärmen gibt diese Verbindung Wasserstoff ab, durch Salzsäure wird sie unter Entwicklung von Wasserstoff in Cuprochlorid verwandelt.

Cupri-Verbindungen. Das Kupferoxyd, CuO, findet sich in der Natur als Kupferschwärze. Man stellt es dar durch Glühen des Nitrates oder Hydroxydes, ferner durch Erhitzen von Kupferspähnen an der Luft. Das pharmaceutische *Cuprum oxydatum* wird durch Erhitzen von gefälltem Kupfercarbonat dargestellt; es bildet ein schweres, schwarzes, amorphes Pulver, das beim Erhitzen unverändert schmilzt und zu einer krystallinischen Masse erstarrt; in Wasser und Weingeist ist es unlöslich, in verdünnter Schwefel-

säure und Essigsäure ohne Aufbrausen mit blauer Farbe löslich. Es wird äusserlich (selten) zu Salben, intern gegen Eingeweidewürmer benützt.

Kupferchlorid, *Cuprum bichloratum*, $CuCl_2$ entsteht durch Lösen des Oxydes in Salzsäure, oder des Metalls in Königswasser. Wird die erhaltene Lösung zur Krystallisation eingedampft, so bilden sich hellgrüne, rhombische Nadeln, die $2H_2O$ einschliessen, in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind und beim Erhitzen unter Abgabe von Krystallwasser braun werden. Das arzneilich verwendete *Cuprum perchloratum* stellt man dar durch Lösen von 8 Theilen Kupferoxyd in 30 Theilen reiner Salzsäure und Abdampfen der in eine Porzellanschale filtrirten Lösung, bis einige herausgenommene Tropfen auf einer kalten Porzellanplatte zu einer festen Masse erstarren; sodann wird die Salzlauge bis zum Erkalten umgerührt, wodurch sie in ein bräunliches Pulver übergeht.

Kupfersulfat, Cuprisulfat, schwefelsaures Kupfer, Kupfervitriol, blauer Vitriol, *Cuprum sulfuricum*, $CuSO_4$. Es findet sich in der Natur in den sogenannten Cementwässern (wässerige Ansammlungen am Grunde schwefelkupferhältiger Gruben). Durch Eindampfen des Cementwassers sowie der mittels Schwefelsäure bewirkten Lösung von CuO, Kupfercarbonat, oder metallischem Kupfer, erhält man es in blauen, glänzenden, durchsichtigen Krystallen des monoklinen Systems, die $5H_2O$ einschliessen. Es ist in 3·5 Theilen kaltem, in einem Theile heissen Wassers zu einer blauen Flüssigkeit löslich, unlöslich in Weingeist. An der Luft gibt es Wasser ab, wobei es sich oberflächlich mit einem weisslichen Pulver bedeckt. Beim Erhitzen auf 100° verliert es $4\,H_2O$; das fünfte Molekül geht erst über 200° weg. Das wasserfreie Salz bildet ein herbe schmeckendes, gelblich weisses Pulver, das mit Wasser zusammengebracht, selbes wieder aufnimmt und dabei anfangs grünlichblau, später intensiv blau wird (Nachweis von Wasser in Alkohol). Beim Glühen zersetzt sich das Salz unter Entwicklung von SO_2 und O und Rücklassung von CuO. Wird seine Lösung mit NH_3 versetzt, so entsteht anfangs ein blauer Niederschlag, der sich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels wieder löst; aus der so erhaltenen tief dunkelblauen Flüssigkeit fällt Alkohol einen krystallinischen Niederschlag der Zusammensetzung

$$SO_4Cu\,.\,4NH_3 + H_2O.$$

Derselbe verliert beim Erhitzen auf 150° Wasser und Ammoniak und geht in Cuprammoniumsulfat (*Cuprum sulfuricum ammoniatum*) $SO_4Cu\,.\,2NH_3$ über, das früher zu Augenwässern und gegen Epilepsie benutzt wurde.

Anwendung findet Kupfersulfat in der Galvanoplastik (zur Verkupferung), zur Herstellung von Kupferfarben, in der Medicin als Aetzmittel Emeticum etc. (cfr. Kupferpräparate im Band Pharmakologie).

Kupfercarbonat, $CuCO_3$, ist als solches nicht bekannt; was man so nennt, sind durchwegs basische Salze, d. h. Verbindungen von $CuCO_3$ mit $Cu(OH)_2$ in wechselnden Mengen. Das heute kaum noch benutzte Einfach basische Kupfercarbonat (Auersberger Grün, *Cuprum carbonicum s. subcarbonicum*) stellt man durch portionenweises Eintragen von heisser Kupfersulfatlösung (10:60) in eine ebenfalls heisse Lösung von Natriumcarbonat (12:80) dar. Der Niederschlag wird gesammelt, gewaschen, gepresst und bei gelinder Wärme getrocknet. Man erhält ein bläulich grünes, geruchloses Pulver, das in Wasser und Weingeist unlöslich, in Säuren unter Aufbrausen löslich ist. Gebrauch: Aeusserlich zu Salben als Adstringens, innerlich in Pillen oder Pulvern, auch als Gegengift bei Phosphorvergiftungen.

Kupferphosphat, *Cuprum phosphoricum*, $Cu_3(PO_4)_2 + 3H_2O$, durch Fällung eines Kupfersalzes mit einer Phosphatlösung als blaugrünes Pulver erhältlich, wurde neuerer Zeit von Luton gegen tuberkulöse Affectionen empfohlen; Es werden Injectionen mit einer Mischung folgender zwei Lösungen gemacht: 1. Natr. phosph. 5, Aq. 30, Glycerin 30. 2. Cupr. acet. 1,

Aq. 20, Glycerin. 20. Auch intern soll es verabreicht werden in Form von Pillen, die 0·01 Kupferacetat und 0·05 Natriumphosphat enthalten.

Kupferarsenit, *Cuprum arsenicosum*, von AULDE und SCHULZ in minimalen Dosen gegen Darmerkrankungen empfohlen, entsteht durch Fällung von Kupferlösungen mit Kalium- oder Natriumarsenit als hellgrünes, äusserst giftiges Pulver, das im Handel unter dem Namen Giftgrün, Scheele's Grün bekannt ist.

Kupferacetat, Cupriacetat, essigsaures Kupferoxyd, *Cuprum aceticum*, krystallisirter Grünspan (*Aerugo crystallisata seu destillata*), $Cu(CH_3COO)_2 + H_2O$, wird erhalten, indem man in verdünnter Essigsäure gepulverten Grünspan oder Kupferoxyd bis zur Sättigung löst; die heiss filtrirte Lösung scheidet beim Erkalten dunkelblaugrüne, schiefe rhombische Prismen ab, die geruchlos sind, widerlich schmecken, an der Luft verwittern, in 15 Theilen kaltem und 5 Theilen siedendem Wasser mit blaugrüner Farbe und saurer Reaction löslich sind, und beim Erhitzen auf 100° ihr Krystallwasser abgeben. Die arzneiliche Verwendung ist geringfügig.

Kupferoleat, *Cuprum oleinicum*, durch Fällung von Kupfersulfatlösung mit ölsaurem Natron erhältlich, ist eine dunkelgrüne, wachsartige Masse, die überschüssige Oelsäure enthält. Anwendung mit 4—9 Fett gemischt bei Geschwüren, Granulation etc.

Kupfersulfocarbolat, *Cuprum sulfocarbolicum*, bildet grüne, in Wasser und Weingeist leicht lösliche rhombische Prismen, deren Lösung durch NH_3 blau, durch Fe_2Cl_6 violett gefärbt wird. Soll arzneilich verwendet werden.

Zum Nachweis löslicher Kupferverbindungen benutzt man folgende Reactionen: 1. Intensive Blaufärbung durch Ammoniak. 2. Durch SH_2 entsteht ein schwarzer Niederschlag von CuS, der in NO_3H löslich ist. 3. Durch Ferrocyankalium wird braunes Ferrocyankupfer (HATSCHETT's Braun) gefällt (sehr empfindlich). Die quantitative Bestimmung erfolgt am besten durch elektrolytische Ausscheidung des Metalles, oder durch Ueberführung in Kupferoxyd. A. KWISDA.

Magnesium, *Magnium*. Mg = 24. Zweiwerthiges Element aus der Gruppe der Erdalkalien (cfr. Allgemeine Chemie). In der Natur kommt es nur in Verbindungen vor, hauptsächlich als Magnesit (Magnesiumcarbonat) und Dolomit (Magnesium-Calciumcarbonat), ferner als mehr oder minder wasserhältiges Silicat (Serpentin, Augit, Meerschaum etc.), endlich im Carnallit, Tachydrit (als Chlorid). Gelöst findet es sich als Chlorid und Sulfat in Salzsoolen, im Meerwasser und in den Bitterwässern. Das durch Elektrolyse aus Magnesiumkaliumchlorid, oder durch Einwirkung von metallischem Natrium auf Chlormagnesium gewonnene Metall ist das einzige unter den Erdalkalimetallen, das an der Luft haltbar ist. Es ist fast silberweiss, glänzend, hämmerbar, lässt sich in Form von Draht, Blech und Band bringen. Bei Luftzutritt erhitzt, verbrennt es mit blendend weissem, an ultravioletten Strahlen reichem Licht zu Magnesiumoxyd, worauf seine Anwendung in den Blitzlampen und zur Höhlenphotographie beruht. — Die Einwirkung des Metalls auf Wasser erfolgt nur bei einer der Siedhitze nahen Temperatur und selbst da nur äusserst träge, während die Einwirkung von Calcium, Strontium, Baryum umso energischer wird, ein je höheres Atomgewicht das betreffende Element besitzt. Diese Erscheinung erklärt sich dadurch, dass von den so entstehenden Hydroxyden das des Baryums das leichtest lösliche ist, während das Magnesiumhydroxyd kaum löslich ist und somit eine Schichte über das Metall bildet, welche es vor weiterer Einwirkung des Wassers schützt. — Anwendung findet das metallische Magnesium hauptsächlich zu

Beleuchtungszwecken, mitunter seiner reducirenden Eigenschaften wegen im Laboratorium des Chemikers.

Die Verbindungen des Magnesiums sind in Wasser meist ziemlich leicht löslich; absolut oder nahezu unlöslich sind Oxyd und Hydroxyd, ferner die Carbonate und Phosphate, sowie die Silicate. In Lösungen wird Magnesium nach Entfernung der durch Schwefelwasserstoff und durch Schwefelammon fällbaren Substanzen, sowie des Calciums, Strontiums und Baryums, durch Fällen mit Ammoniak und Natriumphosphat als unlöslicher, weisser Niederschlag von Ammoniummagnesiumphosphat (phosphorsaure Ammoniakmagnesia) $Mg (NH_4) PO_4 + 7H_2O$ nachgewiesen. Ammoniak allein erzeugt in Magnesiumlösungen einen weissen, in Chlorammon löslichen Niederschlag von Magnesiumhydroxyd.

Feste Magnesiumverbindungen geben beim Glühen mit Kobaltlösung vor dem Löthrohre eine rosenrothe Masse; in die Flamme des Bunsenbrenners gebracht, erzeugen sie ein rasch verschwindendes, helles Aufblitzen. — Zur quantitativen Bestimmung wird das Magnesium als Ammoniummagnesiumphosphat ausgefällt und dieses durch Glühen in Magnesiumpyrophosphat $Mg_2P_2O_7$ umgewandelt, welches zur Wägung gebracht wird.

Magnesiumoxyd, *Magnesium oxydatum, Magnesia usta seu calcinata,* gebrannte Magnesia, Magnesia, MgO, findet sich in der Natur in unreinem Zustande als Periklas; es entsteht durch Verbrennung von Magnesiummetall an der Luft und durch Glühen von Magnesiumcarbonat. Das Handelspräparat ist auf letzterem Wege dargestellt; es bildet ein weisses, leichtes, lockeres Pulver, das in Wasser so gut wie unlöslich, in verdünnten Säuren ohne Aufbrausen löslich ist. Vor dem Knallgasgebläse ist es schmelzbar und erstarrt dann zu einer compacten Masse. An feuchter Luft zieht es Kohlensäure an; mit Wasser vereinigt es sich zu Magnesiumhydroxyd $Mg(OH)_2$, das man auch durch Fällung einer Magnesiasalzlösung mit Ammoniak oder Aetzlauge als weisses, amorphes, schwach bitteres, in Wasser fast unlösliches Pulver erhält. — Mit Wasser zu einer breiigen oder milchigen Masse aufgeschlämmt, findet das Magnesiumhydroxyd als Magnesia usta in Aqua, Antidotum Arsenici albi bei Arsenvergiftungen als Gegenmittel Anwendung.

Magnesiumchlorid, Chlormagnesium, $MgCl_2$, *Magnesium hydrochloricum s. chloratum,* findet sich in Salzlagern mit Chlorkalium (als Carnallit), mit Chlorcalcium (als Tachydrit), im Meerwasser, in Mineralquellen und Salzsoolen. In grossen Mengen wird es als Nebenproduct bei der Verarbeitung der Stassfurter Abraumsalze gewonnen. Es bildet $6H_2O$ einschliessende, farblose, monokline Prismen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, und ihrer Hygroskopicität wegen in wohlverschlossenen Glasgefässen aufbewahrt werden müssen. Es wird selten als Abführmittel in Dosen von 0·3—1·0 *g* benützt, bildet aber einen Bestandtheil zahlreicher Mineralwässer und dient zur Bereitung von Desinfectionsmitteln, technisch zur Darstellung von metallischem Magnesium, zu Magnesiacementen etc. Aehnliche Eigenschaften besitzen das Magnesiumbromid und Magnesiumjodid. — Das Magnesiumfluorid, MgF_2, in der Natur als Sellaït vorkommend, lässt sich durch Neutralisation von Flusssäure mit Magnesiumcarbonat erhalten; es bildet farblose Krystalle oder ein weisses, krystallinisches Pulver, unlöslich in Wasser; es wurde als Antisepticum vorgeschlagen, scheint jedoch keine besonderen Vorzüge vor den gebräuchlichen Mitteln zu besitzen.

Magnesiumcarbonat, $MgCO_3$, kommt in der Natur als Magnesit vor. Die künstlich dargestellten Magnesiumcarbonate sind basische Salze von wechselnder Zusammensetzung. Zu denselben gehört die officinelle *Magnesia alba, Magnesium carbonicum, Magnesia anglica,* weisse Magnesia. Durch Fällung von Magnesiumsulfat mit Natriumcarbonat erhält man es in Form eines weissen

Niederschlages. Es findet sich im Handel theils als sehr leichtes, feines, voluminöses, weisses Pulver, theils in Form der sogenannten *Magnesia ponderosa* (Henry-Magnesia). — Es findet ausser als Purgans, Anwendung als säuretilgendes Mittel, als Zusatz zu Zahnpulvern und zur Darstellung der gebrannten Magnesia. — Ein Magnesiumbicarbonat, $Mg(HCO_3)_2$, entsteht höchstwahrscheinlich beim Lösen von Magnesit in kohlensäurehaltigem Wasser; im festen Zustande ist die Verbindung nicht bekannt.

Magnesiumphosphat, phosphorsaures Magnesium. Das normale Magnesiumorthophosphat, $Mg_3(PO_4)_2$, findet sich neben Calciumphosphat in verschiedenen Pflanzen, in den Knochen etc., es entsteht als weisser, erst in 5000 Theilen Wasser löslicher Niederschlag durch Fällen von Magnesiumsulfatlösung mit normalem Natriumphosphat. — Magnesiumhydrophosphat, einfach saures Magnesiumphosphat, $MgHPO_4 + 7H_2O$, entsteht als krystallinischer, in Wasser schwer löslicher Niederschlag durch Fällen einer Magnesiumsalzlösung mit gewöhnlichem, einfach phosphorsaurem Natrium. — Ein zweifach saures Magnesiumphosphat $(PO_4H_2)_2Mg + 2H_2O$, hat STOKLASA aus heisser concentrirter Lösung von MgO in überschüssiger Phosphorsäure in Form kugeliger Krystallaggregate gewonnen, die in H_2O ohne Zersetzung löslich sind. — Magnesiumpyrophosphat, $Mg_2P_2O_7$, entsteht beim Glühen von Magnesium-Ammoniumphosphat. Beim Fällen von Magnesiumsalzlösungen mit den primären Phosphaten des Kaliums und Natriums entstehen die entsprechenden Doppelsalze.

Magnesiumsulfat, schwefelsaure Magnesia, *Magnesium sulfuricum, Sal amarum, Sal anglicum,* Bittersalz, Epsomsalz, Sedlitzsalz, $MgSO_4$, kommt in der Natur als Kieserit, $MgSO_4 + H_2O$, ferner als Bittersalz, $MgSO_4 + 7H_2O$, gelöst in Bitterwässern (Ofen, Epsom etc.), sowie in den Mutterlaugen von Salzsoolen vor, die oft einen so bedeutenden Gehalt daran aufweisen, dass sie als künstliche Bitterwässer Verwendung finden können. Es krystallisirt mit $7H_2O$ in grossen, rhombischen Prismen von salzig bitterem Geschmack; beim Erhitzen verliert es leicht $6H_2O$; das 7. Molekül Wasser geht erst über 100° C. weg und wird deshalb von manchen nicht als Krystall-, sondern als Constitutions-Wasser aufgefasst. Es liefert leicht Doppelsalze mit Alkalisulfaten, die nach der allgemeinen Formel $SO_4Mg . SO_4R_2 + 6H_2O$ zusammengesetzt sind. Anwendung findet es ausser als Purgans auch zuweilen bei der Düngung statt Gyps.

Magnesiumcitrat, *Magnesium citricum,* citronensaure Magnesia, $Mg_3(C_6H_5O_7)_2 + 14H_2O$, wird durch Neutralisation von Citronensäure und Magnesiumcarbonat erhalten. Betreffs der officinellen Magnesia citrica effervescens vergleiche den Band Pharmakologie.

Magnesiumlactat, milchsaure Magnesia, *Magnesium lacticum,* $Mg(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$, wird durch Neutralisiren von wässeriger Milchsäure mit Magnesiumcarbonat und Abdampfen zur Krystallisation erhalten. Es bildet luftbeständige, farblose Säulen oder weissliche krystallinische Krusten von schwach bitterlichen Geschmack, die völlig in Wasser, nicht aber in Weingeist löslich sind. Das Präparat verkohlt beim Glühen und hinterlässt Magnesiumoxyd. Die mit Ammoncarbonat versetzte wässerige Lösung scheidet auf Zusatz von Natriumphosphatlösung einen weissen Niederschlag von Ammonium-Magnesium-Phosphat aus. Die wässerige Lösung (1 = 50) soll neutral reagiren und darf weder durch Ammoncarbonat- oder Bleiacetatlösung, noch durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammon verändert werden.

Magnesiumsalicylat, *Magnesium salicylicum,*

$$\left(C_6H_4 < {COO \atop OH}\right)2Mg + 4H_2O,$$

durch Sättigen einer heissen Salicylsäurelösung mit Magnesiumcarbonat und Auskrystallisirenlassen erhalten, bildet lange farblose, hygroskopische Nadeln

von schwach bitterem Geschmacke, die in Wasser und Weingeist leicht löslich sind. Bei längerem Aufbewahren röthet sich die Handelswaare infolge eines geringen Eisengehaltes. Es wird (zu 3—6 *g* pro die) als Antisepticum und Antithermicum benützt.

Magnesiumichthyolat, ichthyolsaures Magnesium, durch Erhitzen von Ammonichthyolat und frisch geglühter Magnesia erhältlich, bildet eine braune Masse, die mit Talkpulver verrieben, als Streupulver für Eczeme u. dgl., sowie zum innerlichen Gebrauche, wie andere Ichthyolpräparate, Verwendung findet.

Beryllium, Be = 9·027, früher wegen des süsslichen Geschmackes der Beryllerde auch Glycium, Glucinium genannt, wurde von Wöhler im Jahre 1828 entdeckt. Es findet sich in verschiedenen Mineralien, besonders im Beryll ($3SiO_2 . Al_2O_3 + 3(SiO_2 . BeO)$, und Chrysoberyll (Beryllaluminat, $Al_2O_3 . BeO$). Man stellt es am besten durch Einwirkung von metallischem Natrium auf Kalium-Berylliumfluorid dar. — Es ist ein zinkweisses, nicht sehr hartes, hämmerbares Metall, das bei ca. 1000° schmilzt und sich dann bei Luftzutritt oxydirt; in der Hitze vereinigt es sich mit Jod, Chlor und Brom. Sein specifisches Gewicht beträgt 1·64. Durch verdünnte Schwefel- und Salzsäure, sowie Kali- und Natronlauge, wird es leicht gelöst. — Das Beryllium ist zweiwerthig und bildet mit Sauerstoff das Berylliumoxyd BeO (Beryllerde, Süsserde), ein weisses, amorphes, unschmelzbares, sehr schwer lösliches Pulver, ebenso das Berylliumhydroxyd BeO_2H_2. Die Beryllsalze sind farblos, schmecken zusammenziehend und süsslich, sind theilweise in Wasser löslich und werden beim Erhitzen zersetzt. A. KWISDA.

Mangan, *Manganesium,* Mn, Atomgewicht 55, specifisches Gewicht 7·2. Wurde im gediegenen Zustande in Meteorsteinen mit Eisen und kleinen Mengen von Nickel und Kobalt gefunden. In der Natur kommt sonst Mangan im gediegenen Zustande nicht vor. Es wird durch Reduction seiner Oxyde dargestellt, indem dieselben mit Kohle vermischt der Einwirkung eines heftigen Gebläsefeuers ausgesetzt werden. Auch wird es durch Reduction von Fluormangan durch Natrium gewonnen. Mangan hat eine gewisse Aehnlichkeit mit metallischem Eisen; hat ein metallglänzendes Aussehen mit einem röthlichen Schimmer, ist von bedeutender Härte, sehr politurfähig, schwach magnetisch. Es schmilzt nur bei den höchsten Temperaturen. Mangan oxydirt sich schon an der feuchten Luft; von Säuren wird es leicht angegriffen und aufgelöst.

Von den Manganverbindungen bieten die Sauerstoffverbindungen am meisten Interesse. Man kennt bereits 5 Oxydationsstufen des Mangans.

Das Manganoxydul, MnO, stellt ein hellgrünes unlösliches Pulver dar, welches sich an der Luft zu Oxyduloxyd verwandelt. Wird es im Wasserstoffstrom mit ganz wenig Chlorwasserstoffgas geglüht, so erhält man es in Form von smaragdgrünen glänzenden Oktaëdern, die an der Luft unveränderlich sind. Das Manganhydroxydul, $Mn(OH)_2$, erhält man durch Fällung eines Oxydulsalzes mit Aetzkali in Form eines weissen flockigen Niederschlages, der sich an der Luft rasch bräunt. Aus einer Lösung eines Manganoxydulsalzes fällt Schwefelammonium einen hellfleischrothen Niederschlag von Schwefelmangan. In der Oxydationsflamme geben die Manganverbindungen eine violettrothe Boraxperle.

Die Manganoxydulsalze (Manganosalze) sind farblos oder leicht röthlich gefärbt, in Wasser oder Säuren löslich. Die wichtigsten sind das kohlensaure $MnCO_3$, schwefelsaure $MnSO_4$ und das Chlorür $MnCl_2$. Manganocarbonat, *Manganum carbonicum,* findet sich in der Natur als Manganspath und wird durch Fällen einer Manganosalzlösung mit Natriumcarbonat als weisses Pulver erhalten. — Manganosulfat, *Manganum sulfuricum,* wird durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Braunstein in hellrothen Krystallen mit $7H_2O$ erhalten. — Manganchlorür (*Manganochlorid*); *Manganum chloratum,* bildet blassrothe zerfliessliche Krystalle. Diese drei Salze werden arzneilich gegen Chlorose verwendet.

Manganoxd, Mn_2O_3, kommt in der Natur als Braunit vor. Es ist eine sehr schwache Salzbasis, die nur mit einigen Säuren wenig beständige Salze gibt. Eine Combination von Oxydul und Oxyd, das Manganoxyduloxyd, $MnOMn_2O_3$, kommt in der Natur in Form von spitzen Oktaëdern von braunschwarzer Farbe auch in derben Massen als Hausmannit vor.

Mangansuperoxyd, MnO_2, kommt in der Natur als Braunstein oder Pyrolusit vor. Es ist das verbreiteste und wichtigste aller Manganerze. Es stellt rhombische Krystalle von eisenschwarzer Farbe und ziemlich ausgesprochenem Metallglanze dar. Erhitzt gibt es Sauerstoff ab und wird zu Manganoxyd, bei stärkerem Glühen zu Oxydul reducirt. Braunstein wird zur Darstellung von Sauerstoff verwendet. Mit ClH erwärmt, bildet sich Cl und Manganchlorür, eine Reaction, die technisch bei der Fabrication von Chlorgas Verwendung findet.

Die Mangansäure oder das Mangantrioxyd, MnO_3, ist ebenso wie sein Hydrat hypothetisch. Es sind nur Salze bekannt, die aber keine praktische Bedeutung haben. Zu erwähnen ist nur das Kaliummanganat, K_2MnO_4, genannt „mineralisches Chamäleon“ (weil die Lösung beim Erwärmen die Farbe wechselt indem sich Permanganat bildet). Es entsteht durch Glühen von Braunstein mit Aetzkali an der Luft und bildet eine dunkelgrüne, in Wasser mit ebensolcher Farbe lösliche Masse. Man hat es früher als Desinfectionsmittel benutzt.

Die höchste Oxydationsstufe ist die Ueber- oder Hypermangansäure, MnO_4H, vom Anhydrid Mn_2O_7. Dieses wird gewonnen durch Zusatz von übermangansaurem Kali zu Schwefelsäure in einer Kältemischung. Es stellt eine dicke grünlichschwarze Flüssigkeit dar, die begierig Wasser anzieht und sich darin mit violetter Farbe löst. Hypermangansäure ist sehr unbeständig und in Contact mit leicht brennbaren Stoffen oxydirt sie sich unter Feuererscheinung.

Von den Salzen hat am meisten praktische Wichtigkeit das Kaliumpermanganat oder Kalium hypermanganicum MnO_4K. Es wird dargestellt, indem man 1 Theil Braunstein und $^1/_2$ Theil Kaliumhydrat mit 1 Theil Salpeter zusammenschmilzt. Die Masse wird bis zur vollständigen Zersetzung des Salpeters geglüht, mit Wasser ausgekocht, kochend eingedampft, die Flüssigkeit wird vom niedergefallenen Mangansuperoxyd getrennt und zum Krystallisiren stehen gelassen. Das Kali hypermangan. krystallisirt in langen purpurrothen Nadeln des rhombischen Systems. Es ist ein kräftiges Oxydationsmittel, welches die meisten organischen Substanzen zerstört, indem es zu Manganoxydul reducirt wird. Es ist ein starkes Gift für niedere Organismen und wirkt deshalb hemmend auf Fäulniss und Gährung. Wird in der Medicin ziemlich häufig als desinficirendes und als desodorirendes Mittel angewendet. Auch hat man ihm eine specifische antidotische Wirkung gegen Schlangengift zugeschrieben. In der volumetrischen Analyse findet das Kali hypermangan. ebenfalls ausgedehnte Verwendung.

Mangan hat man in der Asche von einigen Wasserpflangen in ziemlich grossen Mengen gefunden. Auch ist es im Blute und in den Organen von Warmblütern in kleinen Mengen gefunden worden. Eine Bedeutung scheint aber das Mangan für das Leben nicht zu haben. Einige Autoren glaubten, die Chlorose auf einen Mangel an Mangan zurückführen zu müssen; diese Anschauung ist aber durch weitere Beobachtungen nicht bestätigt worden. Vom Magen aus wird Mangan nicht resorbirt. Direct in die Blutbahn gebracht hat es ausgesprochene toxische Eigenschaften. In Dosen von 4—6 *mg* pro Kilo Thier bewirkt es beim Hund Erbrechen und Diarrhoe, hochgradige Schwächezustände, Lähmungen und zuweilen Krämpfe, an welchen das Thier zu Grunde geht. Diese Erscheinungen haben eine grosse Aehnlichkeit mit den bei Eisenvergiftung beobachteten Symptomen. Die Ausscheidung des Mangans findet hauptsächlich durch die Darmschleimhaut statt. A. JAQUET.

Metallorganische Verbindungen. Eine grössere Zahl der Metalle vermag mit den Alkylresten zu Verbindungen zusammenzutreten. Die Fähigkeit zur Bildung solcher „metallorganischer" Verbindungen steht in einem gewissen Zusammenhange mit der Stellung der Metalle im periodischen System. MENDELEJEFF machte bei der Aufstellung seines periodischen Systems darauf aufmerksam, dass jene Elemente der grossen — je 17 Elemente umfassenden — Perioden, von denen schon damals Verbindungen mit den Kohlenwasserstoffresten bekannt waren, sämmtlich den paaren Reihen des Systems angehören, während von den Gliedern der unpaaren Reihen derartige Verbindungen nicht erhalten waren.

Der Entdecker der „Organimetalle" ist FRANKLAND; ihm verdankt man auch in erster Reihe ihre eingehende Untersuchung, welcher sich erhebliche Schwierigkeiten in der Selbstentzündlichkeit einiger, in der giftigen Wirkung anderer Verbindungen dieser Gruppen, entgegenstellten. Allein nicht nur für die Kenntnis dieser Gruppe bieten die Abhandlungen, in denen FRANKLAND die Resultate seiner Forschungen mittheilte, ein Interesse. In ihnen ist zum ersten Male der Gedanke vollkommen deutlich ausgesprochen, dass den einzelnen Elementen eine bestimmte Sättigungscapacität zukommt.

Der Grundsatz der heute geltenden Valenzlehre war damit aufgestellt, und eine bedeutungsvolle Umwandlung der theoretisch-chemischen Anschauungen eingeleitet.

In den Alkylverbindungen der Metalle ist die Bindung eine sehr lose; bei den Alkylabkömmlingen mancher Metalle, wie z. B. der Zinkverbindungen, bewirkt schon die Einwirkung des Wassers eine Zersetzung unter Abspaltung des Kohlenwasserstoffrestes:

$$Zn(C_2H_5)_2 + 2H_2O = Zn(OH)_2 + 2C_2H_6.$$

Andere, wie z. B. die Quecksilberverbindungen, sind zwar gegen Wasser noch beständig, aber auch sie gehen mit der grössten Leichtigkeit Umsetzungen ein, bei welchen sich der Kohlenwasserstoffrest von dem Metallatom trennt. Diese Beweglichkeit der Alkylreste bedingt eine ausserordentliche Reactionsfähigkeit der metallorganischen Verbindungen; wir besitzen in ihnen die wirksamsten Vermittler zur Uebertragung von Kohlenwasserstoffresten.

Dass solche Verbindungen, welche an ein Metallatom zugleich Alkylreste und Hydroxylgruppen gekettet enthalten, wie z. B. $C_2H_5—Hg—OH$, an Basicität den Hydroxyden der betreffenden Metalle weit überlegen sind und alkaliähnlichen Charakter zeigen, kann kaum mehr befremden; geht doch selbst der durchaus elektronegative Schwefel durch eine entsprechende Sättigung seiner Valenzen, wie sie in den Sulfinhydroxyden $(C_2H_5)_3SOH$ stattfindet, in eine Basis von der Stärke des Aetzkalis über.

Ein erhebliches Interesse bieten diejenigen Verbindungen, welche durch ausschliessliche Sättigung der Valenzen eines Metallatoms mit einwerthigen Resten zu Stande kommen, wie z. B.: $Hg(C_2H_5)_2$, auch in theoretischer Beziehung. Da sie unter allen Verbindungen der Metalle die flüchtigsten sind, ist bei ihnen die Moleculargewichtsbestimmung durch Dampfdichtemessung schon bei verhältnismässig niederen Temperaturen ausführbar. Die Durchführung dieser Bestimmung gibt nun sofort ein Urtheil über die Valenz der betreffenden Metalle.

1. Verbindungen der Alkalimetalle.

Die Isolirung von Alkylverbindungen des Natriums und Kaliums ist zwar nicht gelungen, doch besitzt man bestimmte Anzeichen ihrer Existenz. Natrium und Kalium lösen sich in Zinkalkylen unter Abscheidung der äquivalenten Menge Zink auf. In diesen Lösungen scheinen neben unverändertem Zinkalkyl die Alkylverbindungen der Alkalimetalle zu bestehen. Sie zeigen einige eigenthümliche Reactionen. So absorbiren sie Kohlensäure unter Bildung von Alkalisalzen der Fettsäuren.

2. Verbindungen mit den Metallen der Magnesiumgruppe.

Von Wichtigkeit sind hier nur die Verbindungen des Zinks und Quecksilbers. Diejenigen des Magnesiums und Berylliums sind ohne Bedeutung.

Verbindungen des Zinks. Die Alkylverbindungen des Zinks werden durch die Einwirkung der Jodalkyle auf Zinkfeile erhalten. Die Reaction geht schon beim Erwärmen unter gewöhnlichem Druck vor sich, wenn das Zink angeätzt ist. Beim Erhitzen des Gemisches im Wasserbade am Rückflusskühler bildet sich zunächst ein Alkylzinkjodid, wie z. B. $(C_2H_5)ZnJ$; wird nun das Reactionsproduct destillirt, so zersetzt es sich unter der Einwirkung der höheren Temperatur in Jodzink und Zinkalkyl:

$$2Zn(C_2H_5)J = Zn(C_2H_5)_2 + ZnJ_2.$$

Die Zinkalkyle sind farblose Flüssigkeiten, welche sich an der Luft sofort entzünden und einen widrigen Geruch besitzen. Auf ihre ausserordentliche Reactionsfähigkeit ist schon hingewiesen. Von Wasser werden sie sofort unter Bildung von Zinkhydroxyd und Entwickelung von Grenzkohlenwasserstoffen zerlegt:

$$Zn(C_2H_5)_2 + 2H_2O = Zn(OH)_2 + 2C_2H_6.$$

Verbindungen des Quecksilbers. Die Jodalkyle reagiren auf metallisches Quecksilber schon bei gewöhnlicher Temperatur; es entstehen Quecksilberalkyljodide. Aus diesen kann man die Dialkylverbindungen durch Destillation mit Cyankali gewinnen. Am leichtesten erhält man die Dialkylverbindungen des Quecksilbers durch die Einwirkung von Jodalkylen auf flüssiges Natriumamalgam bei Gegenwart einer geringen Menge Essigäther.

Die Quecksilberalkyle sind farblose, in Wasser nicht lösliche Flüssigkeiten, welche im Gegensatze zu den Zinkalkylen an der Luft beständig sind. Sie besitzen nur schwachen Geruch, sind aber gefährliche Gifte. Das längere Einathmen ihrer Dämpfe hat furchtbare Wirkungen im Gefolge. Wie die Zinkalkyle sind auch die Quecksilberalkyle leicht zum Austausch ihrer Alkylgruppen geneigt, aber ihre Wirkung ist weit weniger energisch.

3. Verbindungen mit den Metallen der Aluminiumgruppe.

Hier sind nur die Verbindungen des Bleies von Interesse. Die Verbindungen des Aluminiums und Talliums sind von geringer Bedeutung und können hier unberücksichtigt bleiben.

Verbindungen des Bleies. Während unter den anorganischen Verbindungen des Bleies diejenigen die beständigsten sind, welche das Metall im Zustand der Zweiwerthigkeit enthalten, fungirt dieses Element in allen seinen Alkylverbindungen vierwerthig. Die Bleialkyle entstehen bei der Einwirkung von Jodalkylen auf Bleinatrium oder von Zinkalkylen auf Chlorblei.

Die Alkylderivate des Bleies sind farblose Flüssigkeiten von eigenthümlichem Geruch, welche von Wasser nicht zerlegt werden und darin unlöslich sind. AD. KREUTZ.

Methanderivate. Das Methan (Grubengas, Sumpfgas) CH_4, ist der einfachste Vertreter derjenigen Kohlenwasserstoffe, die man als „Grenzkohlenwasserstoffe“ bezeichnet. Sie verdanken ihren Namen dem Umstande, dass in ihnen die Aufnahmefähigkeit des Kohlenstoffskeletts für Wasserstoff ihre Grenze erreicht hat.

Das Methan ist ein Bestandtheil sehr vieler natürlicher Gasquellen. Die Gase, welche den Bohrlöchern der Petroleumquellen entströmen, enthalten reichlich Methan; die seit alten Zeiten brennenden heiligen Feuer von Baku am kaspischen Meere sind nichts anderes als brennendes Sumpfgas, dem Stickstoff, Kohlensäure und Steinöldämpfe beigemischt sind; aus dem Schlammvulkan bei Bunganak in der Krim tritt fast reines Methan aus. Auch das aus dem Schlamme der Sümpfe und Moräste aufsteigende, durch Fäulniss und Verwesung organischer Substanzen gebildete Gas — Sumpfgas — enthält Methan neben Kohlensäure, Stickstoff und zuweilen auch Schwefelwasserstoff.

Einige nicht schlammige Quellen und Wässer enthalten ebenfalls Methan in grösserer oder geringerer Menge, so z. B. die Schwefelquelle bei Weilbach, die Aachener Kaiserquelle, verschiedene Mineralwässer des Banats, die Fumarolen Toskanas etc. Auch in dem Steinsalze Wieliczkas, dem sogenannten Knistersalze, sowie in den Darmgasen des Menschen, in den Respirationsgasen der Schafe und Kälber ist das Vorhandensein von Methan constatirt worden.

In den Höhlungen der Steinkohlenflötze ist ein Gas eingeschlossen, welches 80—90% Methan und daneben wesentlich nur Stickstoff enthält; beim Abbau der Flötze entweicht dasselbe, Methan ist daher stets in der Grubenluft enthalten und führt aus diesem Grunde den Namen „Grubengas." Tritt es bei der Grubenarbeit plötzlich in grossen Mengen an einer Stelle aus, so verursacht es, wenn es sich aus irgend einem Grunde sofort entzündet, die „feurigen Schwaden"; weit verhängnisvoller ist es, wenn sich das Gas zunächst mit der atmosphärischen Luft zu dem unter dem Namen der „schlagenden Wetter" bekannten explosiven Gemenge mischt. Die Entzündung derselben durch Grubenlichter ruft jene furchtbaren Explosionen hervor, in welchen jährlich so viele Bergarbeiter, trotz Anwendung der DAVY'schen Sicherheitslampe, ihren Tod finden.

Bei der trockenen Destillation sehr vieler organischer Stoffe, bei dem Durchleiten von organischen Dämpfen durch glühende Röhren bildet sich Methan; daher bildet es einen Hauptbestandtheil des Leuchtgases, welches 30—40% Methan enthält.

Zur Darstellung des Methans kann man die Destillation eines Gemenges von 1 Theil Natriumacetat und 4 Theilen Natronkalk benutzen; das entwickelte Gas kann von geringen Mengen Aceton durch Waschen mit Wasser, von Aethylen durch Waschen mit concentrirter Schwefelsäure gereinigt werden, behält aber dann noch eine nicht unerhebliche Menge Wasserstoff beigemengt. Reines Methan erhält man am bequemsten und in vortrefflicher Ausbeute durch Reduction von Jodmethyl CH_3J in alkoholischer Lösung mit verkupfertem Zink.

Von theoretischem Interesse ist die Bildungsweise des Methans aus Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff beim Ueberleiten über glühendes Kupfer:

$$CS_2 + 2H_2S + 8Cu = CH_4 + 4Cu_2S.$$

Hierher gehört ferner seine Bildung aus einem Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff unter der Wirkung elektrischer Entladungen:

$$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O.$$

Das Methan ist ein geruch- und geschmackloses, sehr schwer condensirbares Gas. Es gehört zu den wenigen Gasen, welche man vor noch nicht langer Zeit für überhaupt nicht condensirbar hielt und daher als „permanente Gase" bezeichnete. Seine Verflüssigung gelang endlich 1877 CAILLETET; es bedarf dazu bei — 11° eines Druckes von 180 Atmosphären. Das flüssige Methan bildet eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit; bei einer Druckverminderung auf 88 *mm* Quecksilber kühlt es sich auf — 185,8° ab und beginnt zu erstarren.

Das Methan brennt mit kaum leuchtender Flamme. Beim Durchleiten durch stark glühende Röhren, ebenso unter dem Einflusse von elektrischen Entladungen zerfällt es in seine Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff; daneben bilden sich indess auch Aethan, Aethylen C_2H_4, Acethylen C_2H_2 und hohe condensirte Kohlenwasserstoffe, wie Benzol und Naphtalin.

Mit Luft gemengt kann das Methan ohne nachtheilige Folgen eingeathmet werden.

Methylalkohol, CH_3OH, führt auch den Namen Holzgeist, da er sich unter den Producten der trockenen Destillation des Holzes in reichlicher Menge befindet. Unter diesen wurde erz uerst 1661 von BOYLE beobachtet. Er wurde jedoch erst 1835 von DUMAS und PELIGOT näher untersucht und als ein Alkohol erkannt. Gegenwärtig wird er in erheblichen Mengen theils bei der Destillation des Holzes, theils aus der Rübenmelassenschlempe gewonnen.

Der Methylalkohol ist eine farblose, leicht bewegliche, weingeistige, dem Aethylalkohol ähnlich riechende Flüssigkeit von brennendem, nicht ange-

nehmen Geschmack. Derselbe siedet bei 66° C und besitzt ein specifisches Gewicht von 0·796 bei 15°.

Der Methylalkohol ist leicht entzündlich und verbrennt mit bläulicher, wenig leuchtender Flamme zu Kohlensäure und Wasser. Mit Wasser, Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen mischt sich der Methylalkohol in jedem Mengenverhältnis, und zwar mit Wasser unter Volumverminderung und Erwärmung. Mit Chlorcalcium und Aetzbaryt vereinigt er sich zu krystallisirbaren Verbindungen, welche durch Wasser wieder in ihre Componenten zerlegt werden.

Concentrirte Schwefelsäure mischt sich mit Methylalkohol unter starkem Erwärmen und Bildung von Methylschwefelsäure. Erwärmt man das Gemisch, so entsteht je nach den Mengenverhältnissen, welche von Methylalkohol und Schwefelsäure angewendet worden sind, entweder gasförmiger Methyläther oder der bei 187°—188° C siedende Schwefelsäuremethyläther.

Der Methylalkohol findet an Stelle von Aethylalkohol Verwendung zum Lösen von Fetten, Harzen, ätherischen Oelen u. s. f.; zur Bereitung von Polituren, Firnissen und besonders zur Herstellung von Brom- und Jodmethyl, welche in der Fabrication violetter, blauer und grüner Anilinfarben ausgedehnte Anwendung finden. Der rohe Holzgeist dient zur Denaturirung des Weingeistes.

Methyläther, $CH_3 - O - CH_3$, wird aus Methylalkohol und Schwefelsäure gewonnen; man hat vorgeschlagen, ihn zur Kälteerzeugung zu benutzen; doch hat er wohl kaum in grösserem Massstabe Verwendung gefunden. Der Methyläther ist ein farbloses, ätherartig riechendes, bei — 21° C verdichtbares Gas vom specifischen Gewichte 1,617 (Luft = 1). Wasser löst 37 Vol., Schwefelsäure 600 Vol. des Gases. Bemerkenswerth ist das Verhalten des Methyläthers zu Chlorwasserstoff, die beiden Gase vereinigen sich unter Contraction; es entsteht eine flüssige Verbindung, welche bei — 1° siedet und dabei theilweise, aber nicht vollständig dissociirt; von Wasser wird sie sofort zersetzt. Ihre Analyse ergab auf die Formel $(CH_3)_2OHCl$ annähernd stimmende Werthe.

Halogensubstitutionsproducte des Methans.

1. Chlorsubstitutionsproducte. Im Methan oder Sumpfgas lassen sich die Wasserstoffatome durch Chlor substituiren. Es entstehen so folgende substituirte Methane:

CH_3Cl Monochlormethan oder Methylchlorid,
CH_2Cl_2 Dichlormethan oder Methylenchlorid,
$CHCl_3$ Trichlormethan oder Chloroform,
CCl_4 Tetrachlormethan oder vierfacher Chlorkohlenstoff.

Methylchlorid, Monochlormethan, Chlormethyl, CH_3Cl. Obschon das Monochlormethan bei der directen Einwirkung von Chlor auf Sumpfgas gebildet wird, so findet diese Darstellungsweise doch kaum eine praktische Verwendung, da bei Ausführung derselben gleichzeitig Di-, Tri- und Tetrachlormethan in grösserer Menge gebildet werden.

In Frankreich wird es aus der Schlempe der Rübenzuckermelassen fabriksmässig hergestellt. Wird der Abdampfrückstand derselben der trockenen Destillation unterworfen, so erhält man neben geringen Mengen von Theer ein wässeriges Destillat, dessen Hauptbestandtheile Methylalkohol, Ammoniaksalze und Salze des Trimethylamins $N(CH_3)_3$, sowie anderer methylirter Amine sind; letztere sind entstanden aus dem in den Rüben enthaltenen Betain. Durch Erhitzen des salzsauren Trimethylamins mit Chlorwasserstoff werden nun die Methylgruppen in Form von Chlormethyl vom Stickstoff abgespalten:

$$N(CH_3)_3 . HCl + 3HCl = 3CH_3Cl + NH_4Cl.$$

Das Chlormethyl wird zur Flüssigkeit comprimirt und kommt in starkwandigen länglichen Metallcylindern aufbewahrt in den Handel.

Kleinere Mengen Chlormethans zu Laboratoriumszwecken bereitet man in der Regel durch Erhitzen von Methylalkohol mit Salzsäure unter Druck, oder durch Destillation eines Gemenges von 1 Theil Methylalkohol, 2 Theile Kochsalz und 3 Theile Schwefelsäure.

Das Chlormethyl bildet bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses, ätherartig riechendes, süsslich schmeckendes, mit grüngesäumter Flamme brennendes Gas. Ein Volum Wasser löst 4 Vol.; 1 Vol. absoluter Alkohol löst 35 Vol. des Gases. Es ist auch in Aether und Chloroform löslich. Eine Lösung in Chloroform ist das Compound Liquid von RICHARDSON. Das Chlormethyl kann durch Abkühlung auf — 25° C bei gewöhnlichem Druck, oder bei gewöhnlicher Temperatur durch einen Druck von 5 Atmosphären zu einer Flüssigkeit verdichtet werden, welche bei — 23,7° C ein specifisches Gewicht von 0·9915 hat und bei — 21° siedet. Beim Verdampfen des flüssigen Chlormethyls wird der Umgebung eine ungeheure Menge Wärme entzogen, d. h. Verdampfungskälte erzeugt. Es wurde zeitweilig zur künstlichen Eisbereitung gebraucht und wird noch heute in der Medicin als locales Anästheticum benutzt.

Es dient ferner zur Herstellung von reinem Chloroform; früher fand es auch vielfache Verwendung in der Anilinfarbentechnik, namentlich zur Darstellung des Methylgrüns, hat aber jetzt für die Farbstoff-Fabrication an Bedeutung verloren.

Dichlormethan, Methylenchlorid. CH_2Cl_2. Das Methylenchlorid ist im Jahre 1840 von REGNAULT entdeckt und im Jahre 1867 von RICHARDSON als Anästheticum empfohlen worden.

Das Methylenchlorid bildet sich durch Einwirkung von Chlor auf Methan:

$$CH_4 + 4\,Cl = CH_2Cl_2 + 2\,HCl$$

oder durch Einwirkung von Chlor auf Chlormethyl:

$$CH_3Cl + 3\,Cl = CH_2Cl_2 + HCl.$$

Dargestellt kann es werden durch Einwirkung von Chlor auf Methylenjodid:

$$CH_2J_2 + Cl_2 = CH_2Cl_2 + J_2$$

oder durch Reduction von Chloroform in alkoholischer Lösung mittelst Zink und Salzsäure, wobei natürlich der nascirende Wasserstoff reducirend wirkt:

$$CHCl_3 + 2\,H = CH_2Cl_2 + HCl.$$

Das reine Methylenchlorid bildet eine farblose, chloroformartig riechende Flüssigkeit, welche mit grüngesäumter Flamme brennt. Das spec. Gewicht beträgt 1·354 bei 15° C, der Siedepunkt liegt zwischen 41 und 42° C.

Unter dem Einflusse von Luft und Licht erleidet das Methylenchlorid, ähnlich wie Chloroform, eine Zersetzung. Ein Zusatz von $^1/_2$ bis 1% Alkohol verzögert dieselbe.

Das im Handel befindliche RICHARDSON'sche Methylenchlorid besteht im Wesentlichen aus einem Gemisch von 1 Vol. Methylalkohol und 4 Vol. Chloroform. Das Methylenchlorid findet in der Medicin beschränkte Anwendung als Anästheticum.

Chloroform, Trichlormethan, $CHCl_3$, wurde im Jahre 1831 gleichzeitig von LIEBIG und SOUBEIRAN entdeckt. LIEBIG erhielt dasselbe bei der Einwirkung von Aetzkali auf Chloral, SOUBEIRAN bei der Destillation von Chlorkalk und Weingeist. Die Zusammensetzung des Chloroforms wurde erst im Jahre 1834 durch DUMAS ermittelt. Die Einführung des Chloroforms in den Arzneischatz ist das Verdienst von SIMPSON, welcher dasselbe im Jahre 1847 als Anästheticum anwandte.

Je nach der Darstellungsweise unterscheidet man im Handel Alkoholchloroform und Chloralchloroform, welche in reinem Zustande jedoch sowohl chemisch als auch physiologisch in jeder Beziehung identisch und daher gleichwerthig für arzneiliche Zwecke sind. Aehnliches gilt auch für das durch Krystallisation gereinigte Chloroform-Pictet und das Salicylid-Chloroform.

Alkoholchloroform. Zur technischen Darstellung benutzt man meist die Einwirkung von Chlorkalk auf verdünnten Alkohol; das in geeigneten Verhältnissen hergestellte Gemisch wird durch Wasserdampf auf etwa 45° an-

gewärmt, es erwärmt sich dann weiter durch die Reaction selbst und geräth ins Sieden. Man erhält ein Destillat, das sich in zwei Schichten trennt. Die schwerere Schicht, das Rohchloroform, wird von der darüber stehenden wässerigen Schicht getrennt, mit Wasser gewaschen, dann mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, wodurch andere Halogenverbindungen zerstört werden sollen. Das so behandelte Chloroform wird dann durch Rectificiren gereinigt. Gegenwärtig benutzt man statt des Alkohols vielfach Aceton, welches in ähnlicher Weise der Einwirkung des Chlorkalkes unterworfen wird.

Die Bildung des Chloroforms aus Alkohol hat man wahrscheinlich durch folgende Reactionen zu erklären: Der Chlorkalk wirkt theils als oxydirendes, theils als chlorirendes Mittel, indem er den Alkohol zunächst in Aldehyd:

$$2\,CH_3CH_2OH + Ca\,(ClO)_2 = 2\,CH_3\,CHO + CaCl_2 + 2\,H_2O,$$

dann den Aldehyd in Trichloraldehyd (Chloral) überführt:

$$2\,CH_3\,CHO + 3\,Ca\,(ClO)_2 = 2\,C\,Cl_3\,COH + 3\,Ca\,(OH)_2;$$

letzterer befindet sich nun in Gegenwart von Calciumhydroxyd und zerfällt daher — wie stets in Gegenwart von Alkalien — in Chloroform und Ameisensäure:

$$2\,CCl_3COH + Ca\,(OH)_2 = 2\,CHCl_3 + Ca\,(OCHO)_2.$$

Chloralchloroform. Der Zerfall des Chlorals in Gegenwart von Alkalien, welcher als letzte Phase der eben besprochenen Reactionen angesehen wird, wird auch für sich zur Gewinnung des Chloroforms benutzt. Das Chloroform aus Chloral ist — frisch bereitet — reiner als das gewöhnliche Chloroform, aber auch erheblich theurer.

Chloroform Pictet. Wird das Handelschloroform auf —70 bis 80° abgekühlt, so scheidet sich das reine Chloroform in farblosen, nadelförmigen Krystallen aus, während die etwa vorhandenen Verunreinigungen in den nicht krystallisirenden Antheilen verbleiben.

Salicylid-Chloroform. Das Salicylsäureanhydrid (Salicylid) verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur mit Chloroform zu einer gut krystallisirenden Verbindung, die schon beim Liegen an der Luft, schneller beim gelinden Erwärmen das gebundene Chloroform wieder verliert. Lässt man Rohchloroform mit Salicylid 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung, so scheidet sich das Salicylid-Chloroform in Krystallen aus, die in Chloroform schwer löslich sind, während die das Rohchloroform verunreinigenden Substanzen in dem im Ueberschuss angewendeten Rohchloroform gelöst bleiben. Durch gelindes Erwärmen der abgetropften und abgesogenen Krystalle des Salicylid-Chloroforms resultirt alsdann absolut reines Chloroform.

Das Chloroform ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehm süsslichem Geruch. Das spec. Gewicht des reinen Chloroforms beträgt 1·498 bei 15°, es siedet bei 61°. In Wasser ist es nur sehr wenig löslich; 1 *l* der gesättigten Lösung enthält bei mittlerer Temperatur etwa 7 *g* Chloroform. Das Chloroform ist nicht brennbar; bringt man einige Tropfen am Glasstab in die nichtleuchtende Flamme, so wird letztere leuchtend und grün gesäumt, es treten Salzsäuredämpfe auf; aber nach dem Zurückziehen aus der Flamme brennt das Chloroform nicht weiter. Sein Dampf bewirkt beim Einathmen Bewusstlosigkeit und Gefühllosigkeit; man benützt diese Eigenschaften heute bekanntlich allgemein für chirurgische Operationen. Wie bereits erwähnt, verwendete Simpson das Chloroform zuerst als Anästheticum und schuf dadurch jene Operationsmethode, die seither zahllosen Menschen Segen gebracht hat.

Das reine Chloroform ist nicht sehr haltbar; unter Einwirkung von Luft und Licht erleidet es eine allmählige Zersetzung, durch welche sich neben freiem Chlor und Salzsäure auch das sehr scharfriechende Phosgen $COCl_2$ zu bilden scheint. Aus diesem Grunde verwendet man für officinelle Zwecke nicht ein ganz reines Chloroform, sondern ein Präparat, das einen geringen Alkoholgehalt (bis 1·0%) besitzt; durch den Alkoholgehalt wird die Haltbarkeit erhöht.

Mit Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, fetten und ätherischen Oelen mischt sich das Chloroform in allen Mengenverhältnissen. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure greifen das Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur nicht an. Ein Gemisch aus rauchender Salpetersäure und englischer Schwefelsäure zersetzt das Chloroform beim Erhitzen unter Bildung von Chlorpikrin, einer öligen, die Schleimhäute heftig reizenden Flüssigkeit. Kalium und Natrium wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Chloro-

form ein. Alkoholische Kali- oder Natronlauge zerlegen das Chloroform in der Wärme vollständig in Chlormetall und ameisensaures Salz:

$$CH.Cl_3 + 4KOH = 3KCl + HCO.OK + 2H_2O.$$

Reaction. Löst man eine Spur Chloroform in alkoholischer Aetznatronlösung, fügt letzterer einen Tropfen Anilin oder eine kleine Menge eines anderen primären Amins zu, und erwärmt alsdann das Gemisch gelinde, so findet die Bildung eines Isonitriles statt, welches sich durch das Auftreten eines durchdringenden, widrigen und betäubenden Geruches bemerkbar macht (Isonitrilreaction). Diese Reaction ist nach A. W. von Hofmann so empfindlich, dass sich 1 Th. Chloroform in 5000 bis 6000 Th. Alkohol gelöst noch mit Sicherheit nachweisen lässt.

Tetrachlormethan, Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4. Das Tetrachlormethan ist im Jahre 1839 von Regnault entdeckt worden.

Es entsteht als Endproduct der Einwirkung von Chlor auf Methan und seine Substitutionsproducte, sowie bei der Einwirkung von Chlorjod auf viele organische Verbindungen bei erhöhter Temperatur.

Man stellt es am zweckmässigsten dar, indem man Schwefelkohlenstoff der erschöpfenden Einwirkung von Chlor unterwirft, wobei man die Wirkung des Halogens durch Zusatz von Antimonchlorid oder von Jod erhöht.

Das Tetrachlormethan ist eine farblose, ätherisch-riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche bei 77—78° siedet und unter — 25° krystallinisch erstarrt. Das specifische Gewicht beträgt 1·632 bei 0°.

Das Tetrachlormethan ist besonders von englischen Aerzten als Anästheticum empfohlen worden, jedoch als solches kaum zur Anwendung gelangt. Es dient zuweilen als Lösungsmittel für organische Verbindungen.

2. Bromsubstitutionsproducte. Mit den im Vorstehenden besprochenen Chlorsubstitutionsproducten des Methans correspondiren sowohl in der Zusammensetzung, als auch in den Eigenschaften die Brommethane

CH_3Br Monobrommethan oder Brommethyl
CH_2Br_2 Dibrommethan oder Methylenbromid
$CHBr_3$ Tribrommethan oder Bromoform
CBr_4 Tetrabrommethan.

Monobrommethan, Brommethyl, Methylbromid, CH_3Br, wird erhalten durch Sättigen von Methylalkohol mit Bromwasserstoff, oder besser durch vorsichtigen, tropfenweisen Zusatz von 6 Theilen Brom zu einem Gemisch aus 1 Theil amorphen Phosphors und 4 Theilen Methylalkohol und schliessliches gelindes Erwärmen des Productes. — Farblose bei + 4,5° C siedende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,732 bei 0°.

Dibrommethan, Methylenbromid, CH_2Br_2, ist eine schwere, bis jetzt wenig untersuchte Flüssigkeit, welche ähnlich dem Dichlormethan durch Eintragen von Brom in Methylenjodid, welches sich unter Wasser befindet, bereitet wird. Siedepunkt 98·5° C; spec, Gewicht 2,4985 bei 15° C.

Tribrommethan, Bromoform, $CHBr_3$, ist von Loewig im Jahre 1832 entdeckt worden. Man gewinnt es durch Einwirkungen von Bromkalk auf Alkohol, von Brom in alkalischer Lösung auf Aceton, oder durch Spaltung von Bromal mit Alkalien.

Das Bromoform ist eine dem Chloroform sehr ähnliche Flüssigkeit, welche bei 149 bis 150° C siedet und ein specifisches Gewicht von 2·9045 bei 15° C hat. Es ist nicht selten als Verunreinigung in dem käuflichen Brom enthalten. Man hat es als Mittel gegen Keuchhusten empfohlen.

Tetrabrommethan, CBr_4, entsteht beim Erhitzen von Jodoform mit Brom auf 180° C, sowie beim Erhitzen von Bromoform mit Brom oder von 2 Theilen Schwefelkohlenstoff und 14 Theilen Brom, bei Gegenwart von 3 Theilen Jod, auf 150—160° in zugeschmolzenen Röhren. Bequemer wird das Tetrabrommethan erhalten, wenn man 1 *ccm.* Aceton in 1 Liter Wasser löst, 100—150 *ccm* Natronlauge von etwa 10% und alsdann 5 *ccm* Brom zusetzt. Nach 2—3 Stunden ist reichlich Tetrabrommethan ausgeschieden. — Tafelförmige, in Wasser unlösliche, bei 92·5° C schmelzende und bei 188—189° C siedende Krystalle, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam sublimiren.

3. Jodsubstitutionsproducte. Von Jodsubstitutionsproducten des Methans sind bekannt:

CH_3J Monojodmethan oder Jodmethyl;
CH_2J_2 Dijodmethan oder Methylenjodid;
CHJ_3 Trijodmethan oder Jodoform;
CJ_4 Tetrajodmethan.

Monojodmethan, Jodmethan, Jodmethyl, Methyljodid, CH_3J, wird erhalten durch allmähliges Eintragen von 10 Theilen Jod in ein abgekühltes Gemisch von 1 Theil amorphen Phosphors und 4 Theilen Methylalkohol, und schliessliches Destilliren der Masse nach 24stündigem Stehen. Das Destillat wird mit Sodalösung geschüttelt, dann mit Chlorcalcium getrocknet und schliesslich im Wasserbade rectificirt.

Das Jodmethyl ist eine farblose, beim Aufbewahren sich bräunende, ätherisch riechende, in Wasser nahezu unlösliche Flüssigkeit, welche bei 43·8° C siedet und bei 0° das specifische Gewicht 2·199 besitzt.

Das Jodmethyl findet vielfache Anwendung zur Herstellung methylirter Theerfarbstoffe und zur Synthese zahlloser organischer Verbindungen.

Dijodmethan, Methylenjodid, CH_2J_2. Zur Darstellung des Methylenjodides wird Jodoform mit Jodwasserstoff und Phosphor reducirt:

$$CHJ_3 + HJ = CH_2J_2 + J_2.$$

Methylenjodid ist eine farblose, beim Aufbewahren sich bräunende, süsslich riechende, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit, welche bei 180 bis 182° C siedet.

Es zeichnet sich durch sein ausserordentlich hohes specifisches Gewicht aus, nämlich 3·2853 bei 15° C; es ist wohl von allen bekannten organischen Flüssigkeiten die schwerste; hierdurch wird es als Medium zur Trennung von Gesteinsbestandtheilen für mineralogische Untersuchungen und — im Gemisch mit wechselnden Mengen Benzol — zur specifischen Gewichtsbestimmung von Salzen nach der Schwebemethode benutzbar.

Trijodmethan, Jodoform, CHJ_3, das Jodoform ist im Jahre 1822 von Serullas entdeckt und zunächst als Jodkohlenstoff (daher die veraltete Bezeichnung Carboneum jodatum) beschrieben worden. Die richtige Zusammensetzung ist erst von Dumas im Jahre 1834 ermittelt worden.

Das Jodoform entsteht aus einer ganzen Reihe von Verbindungen der Fettreihe (Aethylalkohol, Aceton, Aldehyd, Essigäther, Milchsäure, Zucker, Dextrin) unter der Einwirkung von Jod in Gegenwart von Alkalien.

Zur Darstellung des Jodoforms gibt man Jod allmählig zu einer verdünnten Lösung von Soda oder Pottasche in verdünntem Alkohol. Das abgeschiedene Jodoform wird von der Mutterlauge, in welcher eine erhebliche Jodmenge in Form von Alkalijodid und Alkalijodat zurückbleibt, durch Filtration getrennt. Man kann diese Jodmenge in der Weise nutzbar machen, dass man nach Zusatz neuer Mengen Soda und Alkohol das Jod durch einen langsamen Chlorstrom in Freiheit setzt, wodurch eine neue Abscheidung von Jodoform erzielt wird. Gegenwärtig beginnt man, wie für die Chloroformdarstellung, auch für die Jodoformfabrication den Alkohol als Ausgangsmaterial durch Aceton zu ersetzen. Man fügt z. B. zu einer alkalisch gemachten Lösung von Jodkalium und Aceton in Wasser allmählig eine Lösung von unterchlorigsaurem Natrium, wodurch sofort eine Jodoformbildung eintritt:

$$KJ + NaClO = KCl + NaJO$$
$$C_3H_6O + 3NaJO = CHJ_3 + CH_3COONa + 2NaOH.$$

Erhebliche Mengen Jodoform werden auf elektrolytischem Wege gewonnen, indem man eine mit Alkohol, bezw. Aceton versetzte wässerige Lösung von Jodkalium unter Einleiten von Kohlensäure durch den elektrischen Strom zerlegt; das so gewonnene Jodoform kommt als *Jodoformium absolutum* in den Handel und wird besonders geschätzt.

Das Jodoform krystallisirt in citronengelben Täfelchen, besitzt einen durchdringenden safranartigen, süsslichen Geruch und ist in Wasser kaum, in Alkohol mässig, in Aether sehr leicht löslich. Es verdampft merklich schon bei gewöhnlicher Temperatur, ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, kann aber für sich nicht ohne Zersetzung destillirt werden. Es findet bekanntlich als Desinfectionsmittel in der Wundbehandlung ausgebreitete Verwendung; zwar ist nachgewiesen, dass Jodoform an sich keinen Einfluss auf Bakterien ausübt; aber seine Wirksamkeit beginnt, wenn es in eine Zersetzung geräth, welche durch die fermentative Wirkung der Wundsecrete unter Mitwirkung der Körperwärme hervorgerufen wird.

Das Jodoform ist im Allgemeinen leichter zersetzbar als das Chloroform. Schon am Lichte erleidet es im trockenen Zustande sowohl als in Lösung unter Abgabe von Jod allmählig eine Zersetzung. Eine Lösung des Jodoforms in „reinem" Aether wird durch Licht allein nicht zersetzt, wohl aber unter dem gleichzeitigen Einfluss der Luft. Der gewöhnliche Aether bewirkt dagegen eine Jodabscheidung in Folge einer darin enthaltenen geringen Verunreinigung.

Tetrajodmethan, CJ_4, wird aus Tetrachlormethan durch Einwirkung von Aluminiumjodid erhalten und krystallisirt in dunkelrothen Octaëdern; es ist eine unbeständige Substanz und liefert schon durch Kochen mit Wasser Jodoform.

Als Anhang gewissermassen sei es gestattet, hier noch einige Verbindungen zu besprechen, die zwar nur in lockerem Zusammenhange mit den eigentlichen Methanderivaten stehen, aber medicinisch doch von solcher Bedeutung sind, dass ihre Erwähnung hier gerechtfertigt ist.

Sulfonal. Unter der Bezeichnung Sulfonal findet ein von BAUMANN entdeckter, von KAST arzneilich geprüfter Mercaptanabkömmling als Schlaf- und Beruhigungsmittel Anwendung. Das Mercaptan vereinigt sich mit Aceton unter Wasseraustritt zu „Mercaptol":

$$\underset{\text{Aceton.}}{CH_3COCH_3} + \underset{\text{Mercaptan.}}{2C_2H_5SH} = \underset{\text{Mercaptol.}}{{}^{CH_3}_{CH_3}>C<{}^{SC_2H_5}_{SC_2H_5}}$$

Zur Darstellug desselben wird das Gemisch aus 2 Theilen Mercaptan und 1 Theil Aceton mit trockenem Salzsäuregas gesättigt. Dabei scheidet sich allmählig die Mischung in zwei Schichten, in das oben schwimmende Mercaptol und Wasser. Zur Ueberführung in Sulfonal wird das Mercaptol mit Kaliumpermanganatlösuug oxydirt. Nach Beendigung der Oxydation wird die Mischung auf dem Wasserbade erwärmt und heiss filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt das Sulfonal aus:

$${}^{CH_3}_{CH_3}>C<{}^{SC_2H_5}_{SC_2H_5} + 4O = {}^{CH_3}_{CH_3}>C<{}^{SO_2C_2H_5}_{SO_2C_2H_5}$$

Das Sulfonal bildet farblose, dicke, prismatische Krystalle ohne Geruch, welche bei 125·5° C schmelzen und gegen 300° unter geringer Zersetzung sieden. Es löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, Aether und Alkohol.

Trional, ${}^{CH_3}_{C_2H_5}>C<{}^{SO_2C_2H_5}_{SO_2C_2H_5}$, aus Methyläthylketon und Aethylmercaptan entsprechend dem Sulfonal dargestellt, bildet farblose, geruchlose, glänzende Krystalltafeln, die bei 76° C schmelzen und sich in heissem Wasser, Alkohol und Aether lösen.

Tetronal, ${}^{C_2H_5}_{C_2H_5}>C<{}^{SO_2C_2H_5}_{SO_2C_2H_5}$, aus Diäthylketon und Aethylmercaptan dargestellt, bildet farb- und geruchlose glänzende Krystallblätter, die bei 89° C schmelzen und sich in siedendem Wasser, Alkohol und Aether lösen. Trional und Tetronal sind an Stelle des Sulfonal arzneilich angewendet.

AD. KREUTZ.

Mikrochemie. Die Mikrochemie umfasst im Allgemeinen die chemischen Reactionen, welche zum Nachweise irgend eines Körpers dienen, unter Hilfe des Mikroskops. Hat man es mit unorganisirten Körpern zu thun, so bringt man dieselben in geeigneter Lösung auf einen Objectträger, vermeidet aber überschüssige Säure, da dieselbe dem Mikroskope schaden würde, und lässt die Lösung, wenn die Bildung von zur Diagnostik geeigneten Krystallen erwartet wird, langsam verdunsten. Wenn dagegen eine charakteristische Krystallbildung ohne weiteres nicht zu erwarten ist, versucht man den Erfolg durch Zusatz eines passenden Reagens zu erzielen, so dass aus der Mischung beider Flüssigkeiten beim Verdunsten charakteristische Krystalle sich ausscheiden. Die Manipulationen führt man, so weit es angängig ist, auf einem Objectträger aus, indem man die zu prüfende Substanz mittelst einer Capillarröhre, eines Glasstabes oder einer Platindrahtöse auf den Objectträger bringt. Sollen charakteristische Krystalle durch Verdunsten der Flüssigkeit erzielt werden, so kann man das entweder auf einem Wasserbade oder auch über freier Flamme bewirken, nur ist dabei zu bemerken, dass je grösser die Flüssigkeitsmenge und je langsamer die Verdunstung vor sich geht, um so schöner und charakteristischer die Krystalle sich bilden werden. Handelt es sich darum, den Nachweis eines Körpers durch Zusatz eines Reagens zu bewirken, so

bringt man ebenfalls einen Tropfen der zu untersuchenden Substanz auf einen Objectträger und in gleicher Weise daneben einen Tropfen des Reagens. Entweder lässt man, während man durch das Mikroskop den Vorgang beobachtet, die beiden Tropfen direct zusammenfliessen oder man bringt sie nebeneinander auf den Objectträger, ohne dass sie sich direct berühren und stellt die Einwirkung der Flüssigkeiten aufeinander durch eine Leinenfaser, welche als Capillare wirkt, her.

Die Einwirkung des Reagens kann sich dem durch das Mikroskop Beobachtenden entweder sofort durch einen charakteristischen Niederschlag oder Färbung zeigen oder es wird nothwendig, dass man die vermischten Flüssigkeiten zur Verdunstung bringt, um alsdann charakteristische Krystalle zu erhalten. Zum mikrochemischen Nachweise dienen im Allgemeinen die gleichen Reactionen, wie sie auch in der Makrochemie üblich sind. Eisen wird als Berlinerblau, Silber als Silberchromat, Kalium als Kaliumplatinchlorid, Baryum und Calcium in Form der Sulfate nachgewiesen.

Im Speciellen umfasst die Mikrochemie die Untersuchung mikroskopischer Objecte mit Hilfe von Reagenzien. Zum Theil sind diese Reagenzien besonders für diesen Zweck zusammengesetzt, theils sind es einfache oder gemischte Farbstofflösungen, welche in dem Objecte bestimmte Färbungen erzeugen. Insbesondere finden diese Reagenzien bei physiologischen, histologischen Objecten und bei Dünnschliffen Anwendung. Nicht immer aber sind es Reactionen rein chemischer Natur, sondern häufig werden auch rein physikalische Einflüsse, wie z. B. Lösung und Aufquellung durch indifferente Flüssigkeiten als Hilfsmittel bei der mikrochemischen Untersuchung benutzt.

Bei der mikrochemischen Untersuchung von organischen Präparaten — zur Feststellung der Zellart und der Zellinhaltsstoffe — muss man vor allen Dingen der Natur des Präparates und der Substanz, welche man nachweisen will, die besondere Aufmerksamkeit schenken. Das mikroskopische Präparat muss in einem zur Untersuchung geeigneten Zustand sein; es muss ein klares, von Luftblasen freies Bild zeigen. Dies wird durch geeignete Aufhellungsflüssigkeiten wie Wasser, Alkohol, Aether, Glycerin, alkoholische Kalilauge, Carbolsäure, fette und ätherische Oele — Cedernholzöl und Nelkenöl —, in welche das Präparat eingelegt wird, erreicht.

Die Wahl der Aufhellungsflüssigkeit richtet sich nach der Natur des Präparates. Wasser ist z. B. nicht geeignet, wenn das Präparat Schleimmembrane, Proteïnkörper oder Stärke enthält, da dieselben durch Wasser zum quellen gebracht, die Uebersichtlichkeit des Bildes beeinträchtigen würden; andererseits darf man Wasser auch dann nicht anwenden, wenn die Lösung gewisser Inhaltsstoffe der Zellen, wie Zucker, Gummi, Farbstoffkörper, Gerbsäure, ferner die Emulsion von Fetten vermieden werden soll.

Hat man sich aus dem Verhalten eines Präparates gegenüber diesen verschiedenen Flüssigkeiten, welche so mancherlei Aufschlüsse geben, ein allgemeines Urtheil gebildet, so geht man zum Nachweis der specielleren Körper über: man untersucht dabei bei 50—200-facher Vergrösserung und muss hie und da von dem praktisch mit dem Mikroskope verbundenen Polarisationsapparat Gebrauch machen. Die Objecte werden in der Aufhellungsflüssigkeit auf dem Objectträger mit einem Deckgläschen bedeckt und die anzuwendenden Reagentien lässt man mittelst einer Capillare vom Rande des Deckgläschens aus langsam zufliessen.

Am meisten Anwendung findet die Mikrochemie wohl bei der Untersuchung pflanzlicher Stoffe, so zur Erforschung histologischer Verhältnisse zum Nachweise der wichtigsten Inhaltsstoffe der Zellen der medicinisch wirksamen Pflanzenstoffe.

Von den wichtigeren mikrochemischen Reactionen seien hier folgende angeführt:

Cellulose, unverholzte Zellmembran, löst sich in Kupferoxydammoniak und wird durch Chlorzinkjod blau gefärbt (Chlorzinkjod ist eine mit Jod übersättigte, mit Jodkali gesättigte, eingedampfte Lösung von Zink in Salzsäure).

Holzstoff, verholzte Zellmembran, Lignin genannt, wird durch Anilinsulfat gelb, durch Phloroglucin wie durch Indol und Schwefelsäure roth gefärbt.

Korkstoff (Suberin) wird durch Chlorzinkjod oder durch Jod und Schwefelsäure braun bis gelb gefärbt; jedoch tritt mit Chlorzinkjod eine Blaufärbung auf, sobald die sogenannten incrustirenden Substanzen durch Kalilauge oder durch SCHULZE'sches Reagens vorher entfernt wurden.

Stärke wird durch Jod blau gefärbt, dabei ist charakteristisch, dass die Färbung in der Wärme verschwindet und in der Kälte dann wieder erscheint. Die Einwirkung des Jod lässt man am besten in sehr verdünnten Lösungen stattfinden und zwar als Jodwasser, Jodjodkaliumlösung, Chlorzinkjodlösung, Jodtinctur oder Jodglycerin. Noch deutlicher als die Jodreaction zeigt nach DIPPEL eine Chromsäurelösung 1:6 die Schichtung der Stärkekörner.

Schleime und Gummi quellen und lösen sich in Wasser, sind dagegen unlöslich in Alkohol und contrahiren sich darin. Mit HANSTIN's Anilingemisch (Methylviolett und Rosanilin zu gleichen Theilen in absolutem Alkohol concentrirt gelöst), färben sich dieselben roth. Schleime färben sich, auch mit Rosolsäure (in Soda gelöst) roth, während Gummi ebenso behandelt keine Rothfärbung annimmt.

Fette lösen sich in Aether, Benzin, Chloroform, nicht aber in Alkohol, wodurch sie sich von den fetten Oelen unterscheiden. Die Fette färben sich, wie auch die ätherischen Oele mit Alkanna roth, mit Osmiumsäure schwarz. Ricinusöl macht als fettes Oel insofern eine Ausnahme, als es sich wie die aetherischen Oele in Alkohol löst.

Eiweisskörper werden durch Jod gelb oder braun, durch Salpetersäure dunkelgelb gefärbt (MULDER's Xanthoproteïnreaction). Proteïnstoffe, Aleuron und Kleber nehmen gewisse Farbstoffe wie Fuchsin, Methylenblau, Carmin, Haematoxylin leicht auf.

Zucker. Rohrzucker enthaltende Gefässe bleiben beim Erhitzen mit TROMMER'scher Lösung schön blau, während Traubenzucker und Dextrin die TROMMER'sche Lösung unter Ausscheidung rothen Kupferoxyduls reduciren.

Nitrate färben sich mit Diphenylamin und Schwefelsäure blau; Chrysophansäure mit Alkalien roth.

Kohlensaurer Kalk löst sich in Säuren unter Kohlensäureentwickelung; oxalsaurer Kalk ist löslich in Mineralsäuren ohne Gasentwicklung, dagegen unlöslich in Essigsäure; ebenso phosphorsaurer Kalk, welcher sich aber dadurch unterscheidet, dass seine Lösungen mit neutraler Silbernitratlösung sich gelb färben. Schwefelsaurer Kalk zeichnet sich durch seine Schwerlöslichkeit aus und bildet mit Baryumchlorid befeuchtet Baryumsulfat.

Alkaloïde geben im Allgemeinen mit Jodjodkalium bräunliche und röthlich bräunliche Niederschläge, deren Farbe beim Erwärmen dauernd verschwindet. Diese Eigenschaft dient als Unterscheidungsmerkmal gegenüber manchen Aminen und Glucosiden, welche mit Jod und Kali ähnlich gefärbte Niederschläge erzeugen, deren Färbung beim Erwärmen verschwindet, aber nach dem Erkalten wieder zum Vorschein tritt. Für viele Alkaloïde wie Chinin, Strychnin, Brucin, Aconitin, Nicotin, Solanin, Berberin, Coffeïn, Asparagin etc. kennt man Specialreactionen, deren einzelne Aufführung hier zu weit führen würde. (Vergleiche übrigens Artikel „Alkaloïde").

Zur Untersuchung der verschiedenen Gespinnstfasern bietet die Mikrochemie geeignete Hilfsmittel. LEHMANN hat die Art der Einwirkung

der chem. Reagentien bei der mikroorganischen Untersuchung in folgender Tabelle übersichtlich zusammengestellt:

Reagentien	Wolle	Seide	Baumwolle	Leinwand	Hanf	Jute
Kochende Kalilauge	etwas schwer löslich	leicht gelöst	ungelöst	ungelöst	ungelöst	ungelöst
Kupferoxyd Ammoniak	quillt langsam	unverändert	leicht löslich unter blasigem Aufquellen	Quellung ohne Lösung	Quellung ohne Lösung	Quellung ohne Lösung
Anilinsulfat	unverändert	unverändert	unverändert	unverändert oder blaugelb	stark gelb	stark gelb
Molisch's Reaction	fehlt	fehlt	purpurviolett	purpurviolett	purpurviolett	purpurviolett

Eine hervorragende Anwendung findet die Mikrochemie bei Untersuchung der Harnsedimente. Das gesammelte Sediment wird auf einen Objectträger gebracht und bei 300facher Linearvergrösserung unter dem Mikroskope untersucht. Zeigen sich farblose Krystalle, so können dieselben bestehen aus: phosphorsaurem Kalk, Gyps, oxalsaurem Kalk, phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, Xanthin, Cystin, Tyrosin; Gyps und Tyrosin bilden feine Nadeln, saurer phosphorsaurer Kalk rhombische Prismen, Cystin rhombische oder sechsseitige Tafeln, oxalsaurer Kalk tetragonale Oktaëder, oft in Briefcouvertform, phosphorsaure Ammoniak-Magnesia drei-, vier-, oder sechsseitige Prismen mit schrägen Endflächen, so dass sie meist die Form von Sargdeckeln zeigen.

Oxalsaurer und kohlensaurer Kalk bilden farblose Kugeln oder rundliche Anhäufungen.

Gelbroth oder braun gefärbte Krystalle in Wetzsteinform sind stets Harnsäure, ebensogefärbte kugel- oder morgensternartige Gebilde bestehen aus Uraten. Versetzt man diese Harnsedimente unter dem Mikroskope mit einem Tropfen Essigsäure, so lösen sich: phosphorsaurer Kalk, phosphorsaure Ammoniak-Magnesia und kohlensaurer Kalk, wobei bei letzterem Kohlensäureentwickelung stattfindet. — Es lösen sich nicht durch Einwirkung der Essigsäure: oxalsaurer Kalk, schwefelsaurer Kalk, Cystin, Xanthin, Harnsäure. Harnsaure Salze werden durch Essigsäure zersetzt und sind nach einiger Zeit durch die Bildung der charakteristischen braunen Harnsäurekrystalle erkennbar.

Salzsäurezusatz lässt nur schwefelsauren Kalk und Harnsäure ungelöst.

Ammoniak löst Xanthin, Cystin, Tyrosin; löst aber nicht die harnsauren Salze, oxalsauren, phosphorsauren, schwefelsauren Kalk und phosphorsaure Ammoniak-Magnesia; Harnsäure wird nicht völlig gelöst, sondern besetzt sich mit kleinen Körnchen.

Rühren runde, sehr lichtbrechende Kügelchen von Fett her, so lösen sich dieselben in Aether auf.

Eine besonders wichtige mikrochemische Reaction ist der Nachweis von Blut. Die von den Gegenständen abgekratzten Flecken erweicht man auf einem Objectträger mit höchst concentrirtem Eisessig, fügt Spuren von Kochsalz und darnach noch etwas mehr Eisessig hinzu, erwärmt alsdann sehr vor-

sichtig bis zur Blasenbildung und lässt darnach die Flüssigkeit langsam verdunsten. Nun betupft man das Präparat mit Wasser, legt ein Deckglas auf und untersucht bei 300facher Vergrösserung. War Blut vorhanden, so zeigen sich eigenartige, braungelbe, gerstenkorn- oder wetzsteinartige Krystalle, die sogenannten Teichmann'schen Blutkrystalle oder Hämin-Krystalle. Dieselben sind in Wasser und Essigsäure unlöslich, lösen sich dagegen in Alkalien. Betrachtet man die Häminkrystalle in polarisirtem Lichte bei möglichst hellem Gesichtsfelde, so erscheinen die Krystalle dunkelbraun auf hellem Grunde; dreht man alsdann das am Ocular befindliche Prisma um 90 Grad, so zeigen sich dieselben hellleuchtend, goldglänzend in schwarzem Gesichtsfelde.

Als ganz besonderer, jetzt selbstständig gewordener Zweig der Mikrochemie sind die Färbemethoden der Bakteriologie und Histologie und des Blutes nach Ehrlich zu nennen. Die Färbungen sind als Aequivalent chemischer Reactionen aufzufassen, denn es können durch Anwendung von bestimmten Farben gewisse Gewebselemente von anderen genau differenzirt werden und gewisse Bakterienarten verhalten sich gegen die eine Farbe anders wie gegen eine zweite Farbe, so dass mit Hilfe der Färbung bei der mikroskopischen Untersuchung eine Unterscheidung ermöglicht ist. Es ist unbestritten, dass neben der rein physikalischen Färbung eine chemische Wirkung der Farben statthat, wie z. B. bei dem von Ehrlich als metachromatische Färbung bezeichneten Vorgang, wobei sich in gewissen Formelementen des Gewebes ganz anders gefärbte Verbindungen ergeben, während andere Gewebselemente die ursprüngliche Farbe der Farblösung zeigen. So färben die meisten violetten Anilinfarben die Kerne violett, die amyloide Substanz aber roth, Methylgrün färbt die Kerne grün, die amyloide Substanz aber violett. Das Hämoglobin der rothen Blutkörperchen bildet mit Eosin eine rosaorange Färbung, während das Stroma und bei kernhaltigen rothen Blutkörperchen auch die Kerne ungefärbt bleiben. Methylgrün färbt die Kerne der Zellen der Unterhautbindegewebe und die Kerne der Gefässe und Nervenscheiden rosaroth, die Zellen des Coriums mit den Kernen rothviolett und die Elemente der Epidermis grünblau bis blau.

Jodgrün färbt Drüsengewebe grün, manche Epithelien blau, Muskulatur mancher Wirbellosen gelb; Azoblau färbt Bindegewebe violett, Froschleukocyten roth; Methylenblau färbt Bakterien und Kerne sowie Nervenendigungen blau, Markzellen violett. Bei gleichzeitiger Anwendung mehrerer Farben färbt nicht die Farbe vorherrschend, welche am besten diffundirt, sondern es findet eine Auswahl statt. Azoblau allein färbt Bindegewebe und Muskulatur blauviolett, Knochen- und Knorpelgewebe gar nicht, während Goldorange sämmtliche Theile gelbroth färbt. Wendet man beide Farben gleichzeitig an, so färben sich Bindegewebe und Muskulatur violettblau, Knochen- und Knorpelgewebe aber gelbroth.

Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal bietet sich in dem Umstande, ob eine Farbe direct festgehalten wird oder ob es erst einer Beize bedarf, welche die chemische Verbindung der Farbe mit dem Gewebselement oder dem Mikroorganismus herstellt. Manche Organtheile oder Bakterien halten die Farben so fest, dass die Schnitte mit Lösungsmitteln behandelt die überschüssige Farbe aus manchen Gewebstheilen wieder abgeben, während die anderen Elemente die Farbstoffe sehr festhalten, so dass man nach Auswaschen der überschüssigen Farbe diesen Gewebselementen noch eine Contrastfärbung ertheilen kann.

Durch Ausnutzung der Farben-Election erreicht man den Zweck, die differenten normalen und anormalen Gewebsbestandtheile und die im Gewebe vorhandenen Mikroorganismen scharf von einander zu trennen. Es lassen sich die Färbemethoden, welche die mikroskopische Untersuchung so sehr erleichtern

und die hohe Entwickelung der Bakteriologie begründet haben, in 4 Gruppen theilen, welche hier angeführt aber nicht näher besprochen sein sollen.

I. Die directen monochromatischen Färbungen.
II. Die indirecten monochromatischen Färbungen.
III. Die directen einzeitigen polychromatischen Färbungen.
IV. Die mehrzeitigen polychromatischen Färbungen. E. Ritsert.

Milch. Die Milch ist das Secretionsproduct der Milchdrüse, einer Drüse, welche wir nur bei den Säugethieren typisch entwickelt finden. Diese Organe fangen oft schon bald nach der Geburt bei den Neugeborenen beiderlei Geschlechtes zu functioniren an und liefern ein spärliches Secret, die sogenannte „Hexenmilch“, welche lebhaft an die Milch errinnert. Diese Erscheinung schwindet allmählig nach einigen Tagen wieder, ohne, abgesehen von sehr seltenen Fällen, bei den männlichen Individuen wiederzukehren, da die Drüse atrophirt, während bei den weiblichen die Secretion mit der Schwangerschaft sich ausbildet und nach der Geburt lebhaft unterhalten wird, so lange die angesammelte Milch in kurzen Zeiträumen durch Saugen oder Melken entfernt wird.

Die Milchdrüse producirt jedoch nicht die ganze Zeit ein gleichmässig zusammengesetztes Secret. So ist dasselbe vor der Geburt und in den nächsten Tagen von ganz anderem Aussehen und Zusammensetzung, und man nennt es „Colostrum“. Genaueres darüber s. unten.

Die wirkliche später abgesonderte Milch ist eine meist weissliche Emulsion, welche unter dem Mikroskope als eine klare Flüssigkeit erscheint, in welcher 2—5 μ grosse Fetttröpfchen, Milchkügelchen genannt, suspendirt sind. Ausserdem finden sich vereinzelte Fetttröpfchen einschliessende Zellen — Colostrumkörperchen. Aus der Thatsache, dass die Fetttröpfchen nicht zusammenfliessen, hat man auf das Vorhandensein einer feinen Eiweiss-Hülle, der sogenannten Haptogenmembran geschlossen.

Die Milch von Menschen und Thieren zeigt deutliche Differenzen. Die in allerneuester Zeit ausgeführte Untersuchung von Wróblewski hat uns gezeigt, dass sogar das Caseïn der Frauenmilch und das Kuhcaseïn chemisch verschiedene Körper sind, welche sich auch in Bezug auf die Verdaulichkeit anders verhalten. Am genauesten ist die Kuhmilch untersucht, weshalb wir unsere Besprechung mit derselben beginnen.

Kuhmilch. Zuerst wollen wir das erste Secret der Milchdrüse, das Colostrum, welches vor und unmittelbar nach dem Kalben secernirt wird, besprechen; dieses Product geht allmählig, meistens erst 3, resp. 5 Tage nach dem Kalben in gewöhnliche Milch über.

Das **Colostrum** der Kühe (Erstlingsmilch oder Biestmilch) ist eine gelbe, leicht salzig schmeckende, meist schwach sauer (nur selten alkalisch) reagirende schleimige Flüssigkeit. Unter dem Mikroskop enthält das Colostrum neben Fettkügelchen die sogenannten Colostrumkörperchen, d. h. kernhaltige granulirte Zellen von 0·005—0·025 *mm* Durchmesser, welche mit zahlreichen Fettkörnchen und Fettkügelchen durchsetzt sind.

Da das Colostrum mehr feste Stoffe enthält als gewöhnliche Milch, so ist auch das specifische Gewicht desselben grösser (1·046—1·080) als das der letzteren. Das Colostrum gerinnt beim Kochen, aber nicht mit Labferment. Dieser auffallende Unterschied von der Milch ist bedingt durch den (absoluten und relativen) grösseren Gehalt an Globulin und Albumin. Die tägliche Menge und die Zusammensetzung des Colostrums ist vom Anfang an viel grösseren Schwankungen unterworfen als die der Milch. Zuweilen produciren die Drüsen in den ersten 12 Stunden nach dem Kalben 6 *kg* und sogar mehr. Die Zusammensetzung des Colostrums einen Tag nach dem Kalben ist nach Fleischmann ungefähr folgende: Wasser = 78·7, Fett = 4·0, Milchzucker

= 1·5, Caseïn 7·3, Eiweiss 7·5, Asche 1·0 %. Nach König kann man als Mittel folgende Zahlen annehmen: Wasser = 74·05, feste Stoffe = 25·95, Caseïn = 4·66, Albumin und Globulin = 13·62, Fett = 3·43, Zucker = 2·66, Salze = 1·58%.

Die Kuhmilch ist undurchsichtig, weiss oder weisslichgelb, in dünnerer Schicht etwas ins Bläuliche schimmernd, von schwach süsslichem Geschmacke und eigenthümlich mildem Geruch, obwohl Geschmack und auch der Geruch der Milch öfters wechselt, was hauptsächlich durch die Nahrung bedingt ist, mit welcher die Thiere gefüttert werden. Die Reaction ist gewöhnlich amphoter, bisweilen mit überwiegender Einwirkung auf rothes, bisweilen auf blaues Lackmuspapier. Das specifische Gewicht der Vollmilch bei 15° C. schwankt zwischen 1·028 bis 1·0345, der abgerahmten zwischen 1·0325 bis 1·0336. Entnimmt man der Kuh die Milch in verschiedenen Portionen, so besitzt stets die erste derselben das höchste und die letzte das niedrigste specifische Gewicht in Folge einer stetigen Zunahme des Fettgehaltes der Milch, die von Anfang bis zum Ende des Melkens zwei und mehr Procente betragen kann. Die frische Milch gerinnt beim Kochen nicht, sondern liefert meistens eine aus geronnenem Caseïn und Kalksalzen bestehende Haut, welche nach dem Entfernen wieder auftritt. Eine Ausnahme davon bildet nach Fleischmann die Milch von übermässig angestrengten Thieren, welche in Folge des hohen Gehaltes an Albumin schon beim Sieden gerinnen kann.

Wenn aber die Milch an der Luft steht, nimmt sie allmählig eine saure Reaction an und gerinnt spontan. Diesen Process nennen wir „Sauerwerden“ der Milch; dabei scheidet sich auch eine gelbe oder graugelbe, sauer reagirende Flüssigkeit aus — saure Molken genannt. Diese Veränderung rührt von der Verwandlung des Milchzuckers in Milchsäure her. Ob diese Umsetzung bedingt ist durch das besondere Enzym, welches aus der Drüse stammen soll, ist noch zweifelhaft, sicher aber ist, dass einige Mikroorganismen diesen Process bewirken können.

In dem Grade wie die Milchsäureentstehung vorschreitet, bekommt die Milch zuerst die Eigenschaft durch Kohlensäurebehandlung und später ohne diese Behandlung beim Kochen gerinnen.

Wird die Milch längere Zeit bei 0° stehen gelassen, so kann die Gerinnung wochenlang ausbleiben, tritt jedoch zuletzt ein. Hier soll aber der Gerinnungsprocess nach Hoppe-Seyler nicht durch Milchsäurebildung bedingt sein, sondern durch Entstehung der Fettsäuren, welche sich in Folge der Oxydation gebildet haben. Ebenfalls kann das Sauerwerden und das Gerinnen der Milch ausbleiben, wenn diese sterilisirt wird durch Wärme oder durch viele Antiseptica (wie Salicylsäure, Thymol etc.) — Durch Wärmesterilisirung kann Milchsäurebildung vollkommen verhindert werden, obwohl die Milch nach längerem Stehen (Monaten) zum Theil eigenthümliche Veränderung erleiden kann, deren Ursache nicht näher bekannt ist.

Ebenso gerinnt die frische Kuhmilch beim Versetzen derselben mit Lab, wobei ein festes Product, der Käse, entsteht und allmählig scheidet sich aus derselben die gelbliche Flüssigkeit, welche als süsse Molken bezeichnet wird. Diese Gerinnung tritt ohne Aenderung der Reaction ein.

Die Milchproduction ist während der Lactationsdauer nicht gleich, sie ist in den ersten Monaten am reichlichsten und nimmt mit der Zeit ab, ebenso der Fett- und Albumin-Gehalt, während dagegen der Caseïngehalt zunimmt. Nach Fleischmann beträgt die Menge der Milch für das ganze Jahr durchschnittlich 6 bis 7 *l* täglich, jedoch ist dieselbe individuell, abhängig von der Rasse, von der Fütterung, Pflege des Thieres u. s. w., überhaupt unterliegt sie grossen Schwankungen. Es gibt z. B. einzelne Kühe, welche bis zu 80 *hl* und sogar darüber im Jahre produciren.

Nach Fleischmann enthält Kuhmilch:

	Mittlere Zusammensetzung		Grenzen der Schwankungen
Wasser	87·25 %		83·65 bis 90 %
Fett	3·50 „		2·80 „ 4·50 „
Caseïn	3·50 „		3·00 „ 5·00 „
Albumin	0·40 „		0·30 „ 0·55 „
Milchzucker	4·60 „		3·00 „ 3·50 „
Asche	0·75 „		0·70 „ 0·80 „

Als Mittel aus einer grossen Zahl von Analysen berechnete v. GORUP-BESANEZ: Feste Stoffe 15·75, Caseïn 3·57, Albumin 0·75, Butter 6·47, Milchzucker 4·34, Asche 0·63 %.

Die Asche, respective Mineralstoffe der Milch sind sehr wichtige Bestandtheile, da sie für den Säugling die einzige Quelle der anorganischen Nährstoffe sind. Die Zusammensetzung der Asche der Milch ist folgende:

	In 100 Theilen Asche		Auf 100 Thle Milch kommen nach Bunge
	nach Bunge	von Fleischmann zusammengestellte Mittelwerthe	
Kali (K_2O)	22.14	17.34	1.766
Natron (Na_2O)	13.91	10.00	1.110
Kalk (CaO)	20.05	27.00	1.599
Magnesia (MgO)	2.63	4.07	0.210
Eisenoxyd (Fe_2O_3)	0.04	0.62	0.0035
Phosphorsäure (P_2O_5)	24.75	28.31	1.974
Chlor	21.27	16.34	1.697

Die Kuhmilch enthält noch gelöste Gase, welche nach PFLÜGER sich in folgenden Mengen vorfinden: 100 Vol. Milch enthalten 0·6 Proc. Stickstoff und 10 Vol. Proc. Kohlensäure bei 760 Druck und 0°.

Nachdem wir jetzt die Milch als Ganzes behandelt haben, wollen wir uns zu einzelnen Bestandtheilen derselben wenden und zuerst die Grundflüssigkeit — das Milchplasma, in welcher das Fett in Form von Milchkügelchen suspendirt ist, besprechen.

Das Milchplasma ist die Flüssigkeit, in welcher die Milchkügelchen suspendirt sind. Es besteht hauptsächlich aus verschiedenen Eiweisstoffen, Kohlenhydraten und Salzen. Neben diesen Körpern enthält das Plasma Extractivstoffe, Spuren von Harnstoff, Kreatin, Kreatinin, Hypoxanthin, Cholestearin, Lecithin, ca. 1 p. m. Citronensäure und Gase. Unter den Eiweissstoffen spielen hauptsächlich eine Rolle Caseïn, Lactoglobulin und Lactalbumin.

Caseïn der Kuhmilch ist ein Nucleoalbumin, welches zu den Proteïdsubstanzen gehört, d. h. Körpern, welche unlöslich sind in Alkohol, durch den sie gefällt werden und welche bei der Spaltung ausser Eiweissstoffen (Acidalbumin, Albuminat) auch andere Substanzen liefern. Aus diesem Grunde muss man schliessen, dass die Zusammensetzung der Proteïde noch complicirter ist als die der Eiweisskörper.

Caseïn ist, wie wir gesagt haben, ein Nucleoalbumin, also eine Verbindung von Eiweissstoff mit Nucleïn und ist in der Milch als neutrales Kalksalz gelöst. Diese Substanz, welche bisher mit Sicherheit nur in der

Milch nachgewiesen ist, unterscheidet sich von den Albuminaten vor Allem durch ihren Phosphorgehalt und durch ihr Verhalten zu dem Labenzyme.

Das sogenannte Caseïn der Hautsalbe und des Bürzeldrüsensecretes mancher Vögel ist noch nicht auf sein Verhalten zum Labferment geprüft worden und kann deswegen noch nicht als Caseïn bezeichnet werden.

Die Darstellung des Caseïns geschieht nach HAMMARSTEN auf folgende Weise: Frische Kuhmilch wird mit 4 Vol. Wasser verdünnt und das Gemisch mit Essigsäure bis auf 0·75—1 p. m. versetzt, worauf sich das Caseïn sehr rasch zu Boden setzt. Dasselbe wird mit Wasser decantirt, abgepresst, nachher in Wasser fein zertheilt und in möglichst wenig verdünnter Natronlauge gelöst. Diese milchweisse Auflösung wird beim Filtriren durch mehrere Filter fast wasserklar und nur schwach opalisirend. Aus dieser Lösung wird wieder Caseïn durch Essigsäure gefällt, der Niederschlag fein zerrieben und auf einem Filter ausgewaschen; dann stark ausgepresst, mit 97% Alkohol zu einer feinen Emulsion zerrieben und wiederum mit Alkohol und später Aether behandelt, bis die Spuren von Fett entfernt sind. Für das gute Gelingen der Darstellung des Präparates ist ein sorgfältiges Zerreiben der feuchten Niederschläge mit Wasser nothwendig, weil sonst das Auswaschen nicht vollkommen bewerkstelligt werden kann.

Eigenschaften. Das so erhaltene, bei 100° getrocknete Caseïn bildet ein staubfeines, schneeweisses Pulver, welches beim Verbrennen (sogar von 6 *g*) keine sicher nachweisbare Menge Asche hinterlässt. Das Kuhcaseïn hat nach HAMMARSTEN folgende Zusammensetzung: C = 52·96, H = 7·05, N = 15·65, S = 0·76, Ph = 0·847, O = 22·78% und ist in Wasser oder in Lösungen von Neutralsalzen nur äusserst wenig löslich. Das spec. Drehungsvermögen ist nach HOPPE-SEYLER etwas schwankend; so zeigt es in neutraler Lösung α (D) = — 80, in schwach alkalischer = — 76 in sehr verdünnter = — 87 und in stark alkalischer Lösung = — 91. Es verhält sich wie eine ziemlich starke mehrbasische Säure (SÖLDNER), röthet feuchtes blaues Lakmuspapier stark, löst sich leicht in ätzenden, kohlensauren und phosphorsauren Alkalien. Diese Lösungen reagiren entweder neutral oder selbst ziemlich stark sauer; dieselben gerinnen beim Kochen nicht, überziehen sich aber dabei ähnlich wie die Milch mit einer Haut. Aus Carbonaten von Ca, Ba und Mg treibt das Kuhcaseïn die Kohlensäure aus. Ferner löst es sich in Kalk- oder Barytwasser. Aus allen diesen Lösungen wird das Caseïn durch wenig Säure gefällt, aber die gleichzeitig anwesenden Neutralsalze wirken der Ausfällung entgegen, deshalb erfordern die salzhaltigen Caseïnlösungen und auch die gewöhnliche Milch mehr Säure als eine salzfreie Lösung des Caseïns. Ein kleiner Ueberschuss der Säuren (namentlich Salzsäure) löst das gefällte Caseïn wieder auf; durch Mineralsäuren, in grösserer Menge zugesetzt, werden diese sauren Lösungen wieder gefällt.

Kochsalz und Magnesiumsulfat in Substanz fällen das Kuhcaseïn mit unveränderten Eigenschaften aus den neutralen Caseïnlösungen oder aus der Milch. Auch verschiedene Metallsalze, z. B. Kupfersulfat, haben die Eigenschaft die Caseïnlösungen zu fällen.

Am charakteristischesten für Kuh-Caseïn ist das Verhalten gegen das Labferment. Das Caseïn wird nämlich sowohl in schwach saurer als auch in neutraler oder schwach alkalischer Lösung nur bei genügender Menge von Kalksalzen durch dieses Ferment zur Gerinnung gebracht. Um das Caseïn zur Gerinnung zu bringen, ist nur sehr wenig Labferment nöthig; ein Theil des möglichst gereinigten Ferments vermag 4—800.000 Theile zu coaguliren. Nach HAMMARSTEN tritt bei diesem Process wahrscheinlich eine Spaltung des Caseïns in zwei Körper ein, von denen der eine bei Gegenwart von phosphorsaurem Kalk in Verbindung mit diesem als Käse oder Paracaseïn ausfällt (wobei die Lösung gerinnt), während der andere, das sogenannte Molkeneiweiss, in der Flüssigkeit gelöst bleibt. In kalkfreier Lösung gerinnt das Caseïn nicht. Ueberhaupt, die Rolle der löslichen Kalksalze erinnert bei der Caseïngerinnung lebhaft an Fibringerinnung, was M. ARTHUS und C. PAGÈS zu dem Ausspruche veranlasste: „La coagulation du sang est une caséification; La fibrine est un caséum.“ Bei diesem Processe bildet der

Käse das Hauptproduct, der ein dem Caseïn nahestehender Stoff ist, während dagegen das Molkeneiweiss eine albumoseartige Substanz ist, die jedoch nur in geringer Menge entsteht.

Der Käse ist in Wasser um so weniger löslich, je mehr Kalkphosphate er enthält. Fällt man ihn dagegen aus kalkfreien mit Lab versetzten Caseïnlösungen durch Essigsäure aus, so ist er in Wasser oder Gypswasser nicht ganz so schwer löslich wie Caseïn.

Das andere lösliche Spaltungsproduct des Caseïns, das Molkeneiweiss, ist ein staubfeines Pulver, welches sich in Wasser leicht löst und sämmtliche Reactionen der Peptone zeigt, aber andere Zusammensetzung als diese besitzt.

Lactalbumin hat die Eigenschaften der Albumine und steht dem Serumalbumin sehr nahe, unterscheidet sich jedoch vom letzteren durch ein bedeutend niedrigeres specifisches Drehungsvermögen α (D) $= - 37^0$. Seine Zusammensetzung ist nach SEBELIEN $C = 52{\cdot}19$, $H = 7{\cdot}18$, $N = 15{\cdot}77$, $S = 1{\cdot}73$, $O = 23{\cdot}13\,^0/_0$.

Die Art der Darstellung des Lactalbumins ist dieselbe, wie die des Serumalbumins aus dem Serum. Das Caseïn und das Globulin wird durch schwefelsaures Magnesium in Substanz gefällt und das Filtrat bei 40° mit Natronsulfat gesättigt, wobei das Albumin ausfällt. Dasselbe wird bei 40° abfiltrirt, dann einige Male in Wasser gelöst und wieder mit Natronsulfat ausgefällt, hierauf in Wasser gelöst und die Lösung durch energische Dialyse von den Salzen befreit und dann mit starkem Alkohol gefällt. Der Niederschlag wird unmittelbar darauf abfiltrirt und ausgepresst, mit Aether von dem Alkohol befreit und der Aether durch Zerreiben verjagt.

Lactoglobulin hat die Eigenschaften des Serumglobulins und ist deshalb vielleicht mit demselben identisch.

Nach SEBELIEN wird es dargestellt, indem man aus der Kuhmilch das Caseïn durch Kochsalz ausfällt, filtrirt und nachher aus dem Filtrate das Lactoglobulin (ähnlich wie bei der Serumglobulin-Darstellung) durch Sättigung mit Magnesiumsulfat niederschlägt.

HALLIBURTON dagegen bestreitet das Vorkommen des Lactoglobulins in der normalen Milch und behauptet, dass dieses nur im Colostrum enthalten sei.

Ob in der Milch noch andere Eiweissstoffe vorkommen, ist nicht mit Sicherheit bewiesen, zwar haben einige Autoren wie BOUCHARDAT, MORIN, SELMI, MILLON und COMMAILLE einige Körper wie Gallactin, Albuminose, Lactoproteïn angegeben. Indessen ist sehr wahrscheinlich, dass viele von diesen Stoffen als Umsetzungsproducte der vorhandenen Eiweissstoffe aus der Milch entstehen; so ist z. B. das Lactoproteïn von MILLON und COMMAILLE ein Gemenge von etwas Caseïn mit verändertem Albumin und mit durch die chemischen Operationen entstandener Albuminose.

Milchzucker (Lactose), $C_{12}O_{22}O_{11} + H_2O$, ist das der Milch aller Säugethiere eigenthümliche Kohlenhydrat. (s. *„Kohlenhydrate“* S. 520.)

Darstellung des Milchzuckers. Man gewinnt den Milchzucker aus den süssen Molken, der Flüssigkeit, welche bei der Käsebereitung nach Ausscheidung von Caseïn und Fett hinterbleibt. Dieselbe wird bis zur Krystallisation eingedampft und der ausgeschiedene Milchzucker durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt.

Eigenschaften. Der Milchzucker krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in weissen, harten, rhombischen Prismen, welche in 6 Th. kalten oder $2^1/_2$ Th. heissen Wassers löslich sind. Diese Auflösung schmeckt schwach süss. In Alkohol und Aether ist der Milchzucker unlöslich. Die wässerige Lösung dreht rechts und zeigt Birotation. Das Drehungsvermögen ist: α (D) $= + 52{\cdot}5^0$. Nach Eintritt der constanten Drehung durch Erhitzen variirt das specif. Drehungsvermögen hauptsächlich mit der Concentration.

Milchzucker langsam erhitzt, verliert bei 140° das Krystallwasser und bräunt sich bei 170 bis 180° C., wobei er in eine amorphe Masse, das Lactocaramel, $C_6H_{10}O_5$, übergeht. Mit verdünnten Säuren erhitzt, spaltet sich derselbe unter Aufnahme von Wasser in zwei Körper: Dextrose und Galac-

tose. Mit Salpetersäure oxydirt, gibt er Zuckersäure und die krystallinische Schleimsäure neben weiteren Oxydationsproducten (CO_2, Oxalsäure, Weinsäure und Traubensäure). Durch Natriumamalgam erhält man aus ihm Dulcit, Mannit, Milchsäure etc. Durch Alkalienwirkung kann unter anderen Producten auch Milchsäure entstehen.

Der Milchzucker reducirt ähnlich den Glucosen alkalische Quecksilber- und ammoniakalische Silber-Lösung schon in der Kälte; alkalische Kupferlösung jedoch erst beim Kochen. Von dem Rohrzucker unterscheidet er sich durch positives Verhalten zu der MOORE'schen Probe und der Wismutprobe und auch dadurch, dass er beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure sich nicht schwärzt. Von Traubenzucker und Maltose unterscheidet er sich darin, dass er mit Salpetersäure oxydirt, Schleimsäure liefert, mit Hefe nicht vergährt, auch andere Löslichkeit und Krystallform besitzt. Mit essigsaurem Phenylhydrazin erwärmt, verbindet er sich und gibt eine gelbe krystallinische Fällung von Phenyllactosazon $C_{12}H_{20}O_9(N_2H . C_6H_5)_2$, die bei 200° schmilzt.

Milchzucker gährt nicht, mit reiner Hefe versetzt, und wird nur von einigen Schizomyceten zu einer Alkoholgährung gebracht, wobei sich auch Milchsäure bildet. Diese Processe spielen eine grosse Rolle bei der Bereitung von Milchbranntwein — aus Kuhmilch „Kephir" und aus Stutenmilch „Kumys" genannt — und erklären auch das Sauerwerden der Milch.

Nach RITTHAUSEN soll die Milch noch ein zweites Kohlenhydrat enthalten, welches erst nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Kupferoxyd in alkalischer Lösung reducirt. LANDWEHR bezeichnet diesen Körper als „thierisches Gummi".

Neben diesen eben besprochenen Körpern, welche die Hauptbestandtheile des Milchplasmas bilden, enthält die Milch noch geformte Bestandtheile — die Milchkügelchen und spärliche Colostrumkörperchen.

Die Milchkügelchen sind sehr kleine Fetttröpfchen, deren Anzahl nach BOHR von 2·6 bis 11·4 Millionen in 1 *ccm* betragen soll, mit einem Durchmesser von 0,00014—0,0063 *mm*. Sie bestehen aus Fett; ob sie auch Eiweiss enthalten, ist noch nicht entschieden.

Aus der Milch scheidet sich beim ruhigen Stehen an der Oberfläche ein Schichte aus, welche wir Rahm nennen, die im Wesentlichen aus den Milchkügelchen besteht. Da die Milchkügelchen im Rahm nicht zusammenfliessen, sondern in der Hauptsache eine Emulsion bilden und da ferner die Fette der Milch durch Schütteln mit Aether (ohne Zusatz von Essigsäure oder Alkali) nur sehr schwer sich extrahiren lassen, hat man angenommen, dass die Milchkügelchen von einer Caseïnhülle umgeben sind, die man als Haptogenmembran bezeichnet hat. Jedoch lässt sich diese Erscheinung nach den Untersuchungen von G. QUINCKE leicht erklären, ohne dass die Annahme einer hypothetischen Membran nothwendig ist. QUINCKE hat nämlich gezeigt, dass eine mit Gummi bereitete Oelemulsion sich ähnlich der Milch verhalte, obwohl hier keine Rede von einer Membran sein kann. Ebenso wie die QUINCKE'sche Fett-Gummiemulsion verhielt sich Milch, wo die Fettkügelchen durch Molekularattraction von einer Schicht Caseïnlösung umgeben sind, welche das Zusammenfliessen verhindert. Alles was diese physikalische Eigenschaft des Caseïns, resp. Milchplasmas ändert, bedingt leichteres Zusammenfliessen der Fettkügelchen, resp. erleichtert das Extrahiren des Fettes.

Die eigentlichen Milchkügelchen liefern das Milchfett, welches im Handel unter dem Namen „Butter" vorkommt. Das Milchfett ist ein Gemenge von Oelsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure, ist also ähnlich den Fetten des Paniculus adiposus, in denen auch stets mit fetter Säure völlig gesättigte Glycerinäther zu finden sind. Neben diesen Körpern findet man in dem Milchfett kleine Mengen von Cholestearin, Lecithin und einen gelben Farbstoff (Luteïn), ferner Triglyceride der Buttersäure, Capron-,

Capryl-, Caprin- und Myristinsäure in geringer Menge. Endlich ist auch eine Glycerinverbindung der Arachinsäure in geringer Menge in den Milchkügelchen enthalten.

Der Farbstoff des Milchsaftes ist in variabler Menge vorhanden, zeigt das charakteristische Absorptionspectrum des Luteïns mit 2 Streifen, von denen der eine die Linie F einschliesst und der andere zwischen F und G liegt.

Menschenmilch. Das Colostrum der Frauen ist schwach gelblich, von alkalischer Reaction, im Allgemeinen reicher an festen Stoffen als die Milch und besitzt deswegen höheres specifisches Gewicht, 1·040—1·060. Besonders unterscheidet es sich jedoch von der Milch durch einen grösseren Gehalt an Colostrumkörperchen und an coagulablem Eiweiss; in Folge des letzteren tritt schon beim Kochen eine Gerinnung ein. Nach Clem enthielt das Colostrum von Frauen in 100 Theilen zu verschiedenen Zeiten folgende Stoffe:

	4 Wochen vor der Entbindung		17 Tage	9 Tage	Nach der Entbindung	
	I	II	vor der Entbindung		24 Stund.	2 Tage
Wasser	94.52	85.12	85.17	85 85	84.30	86.79
Feste Stoffe	5.47	14.80	14.83	14.14	15.70	13.21
Caseïn	—	—	—	—	—	2.18
Albumin	2.88	6.90	7.48	8.07	—	—
Fett	0.71	4 13	3.02	2.35	—	4.86
Milchzucker	0.73	3.94	4.37	3.64	—	6.10
Salze	0.44	0.44	0 45	0.54	0.51	—

Tidy fand dagegen im Colostrum von Frauen 15·92, Simon 17·2% feste Stoffe. Schon nach einigen Tagen (3 bis 4) nach der Geburt nimmt die Zahl der Colostrumkörperchen und der Albumingehalt stark ab und die Farbe des Secretes wird weiss. Von jetzt ab schwankt die Zusammensetzung der Milch nur wenig, jedoch scheint die Gesammtmenge des Eiweisses mit der Länge der Lactation abzunehmen.

Die **Frauenmilch** ist weiss oder bläulich, unterscheidet sich von der Kuhmilch durch süsseren Geschmack, durch alkalische Reaction und grössere Fettkügelchen. In Folge der alkalischen Reaction zeigt diese Milch eine geringere Neigung zum Sauerwerden und gerinnt dabei nicht so deutlich. Das specifische Gewicht schwankt nach Simon zwischen 1·030 bis 1·034, nach Vernois und Becquerel ist es im Mittel 1·032.

Im Allgemeinen wechselt die Zusammensetzung der Frauenmilch ziemlich bedeutend, scheint jedoch für gewöhnlich ärmer an Eiweiss und reicher an Zucker als die Kuhmilch zu sein. Die Menge des Caseïns ist nicht nur absolut, sondern auch relativ kleiner in der Frauenmilch im Vergleiche zu der Kuhmilch. Ferner ist dieselbe reicher an Lecithin, aber ärmer an Mineralstoffen, vor allem an CaO und P_2O_5. Die Gase der Frauenmilch sind nicht untersucht.

In den vielen vorliegenden Untersuchungen sind folgende Werthe für procentische Zusammensetzung gefunden:

	Clem			Biel	Christenn	Pfeifer		Mendes de Leon	Leed	Wartha
	4 Tage nach der Entbindung	9 Tage nach der Entbindung	12 Tage nach der Entbindung			Frauen von 20—30 Jahren	Frauen von 30—40 Jahren			Frauen von 18—40 Jahren
Wasser . .	87.985	88 582	90.580	88 79—86.32	87.24	89.20	89.06	87.790	86.732	87.613
Feste Stoffe	12.015	11.418	9.419	11.21—13 68	12.75	10 80	10.94	—	13 268	—
Eiweiss . .	3.533	3.691	2.911	1.68— 3.15	1.90	1.61	1.72	2.530	1.995	1.796
Fett	4.297	3.532	3.345	2 59— 5 39	4.32	3.22	2.91	3.890	4.131	3.35
Milchzucker	4.118	4.298	3 154	5.79— 6 61	5.97	5.79	5.99	5.540	6.936	7.005
Salze. . . .	0 209	0.169	0.194	0.23 – 0.34	0.28	0 16	0.20	0.250	0.200	0.201

Hinsichtlich der anorganischen Bestandtheile der Frauenmilch fand Bunge folgende untenstehende Zahlen. Milch A, von einer Frau 14 Tage nach der Entbindung und nach 4tägiger ziemlich kochsalzfreier Nahrung, enthielt 13·49% feste Stoffe, 1·55 Albuminate und 0·2218% Asche. Milch B, von derselben Frau 3 Tage später, nach täglicher Aufnahme von 30 *g* Kochsalz zur früheren Nahrung, enthielt 13·26% feste Stoffe, 1·46% Albuminate und 0·2187 Asche:

	A		B	
	In 1000 Theilen Milch	In 100 Theilen Asche	In 1000 Theilen Milch	In 100 Theilen Asche
K_2O	0·779	35·15	0·703	32·14
Na_2O	0·231	10·43	0·257	11·75
CaO	0·328	14·79	0 343	15·67
MgO	0·064	2·87	0·065	2·99
Fe_2O_3	0·004	0·18	0·006	0·27
P_2O_5	0·473	21·30	0·468	21·42
Cl	0·437	19·73	0·445	20·35

Die Asche enthält noch stets etwas Schwefelsäure; letztere ist aber nach Bunge weder in der Milch der Frauen noch von Thieren präformirt, sondern stammt lediglich aus dem Schwefel der Eiweisskörper her. Musso und Schmidt wollen dagegen präformirte Schwefelsäure in der Milch gefunden haben.

Wie wir sehen, schwankt das Verhältnis von K_2O zu Na_2O nach Bestimmung von Bunge in der Frauenmilch von 1 Aeq. Na_2O zu 1·3 bis 4·4 Aeq. K_2O. Da ähnliche Verhältnisse sich bei Thieren, z. B. in der Hundemilchasche finden, so gibt Bunge im Vergleiche mit der Asche des neugeborenen Thieres eine teleologische Erklärung dieses Befundes. Nach Bunge enthält die Asche des neugeborenen Hundes und die Milchasche folgende Bestandtheile auf 100 Gewichtstheile berechnet.

	Asche des neugeborenen Hundes	Milchasche
K_2O	11.42	14.98
Na_2O	10.64	8.80
CaO	29.52	27.24
MgO	1.82	1.54
Fe_2O_3	0.72	0.12
P_2O_5	39.42	34.22
Cl	8.35	16.90

BUNGE meint nämlich, da die nöthigen Mineralstoffe, welche der Säugling zum Aufbau des Organismus braucht, nur mit der Milch ihm zugeführt werden, so muss diese Nahrung entsprechend zusammengesetzt, d. h. diese Mineralbestandtheile im Uebergewichte enthalten sein, welche der Körper am meisten bedarf. Thatsächlich finden wir immer in der Milchasche mehr Kali als Natron; auch das wachsende Thier wird immer relativ kalireicher und natronärmer, was wahrscheinlich mit der relativen Zunahme der kalireichen Muskulatur und der relativen Abnahme der natronreichen Knorpel zusammenhängt. Den hohen Gehalt an Chlor der Milch erklärt er daraus, dass die Chloride nicht blos zum Aufbau der Organe benutzt werden, sondern auch zur Bereitung der Verdauungssäfte und ferner, dass sie auch bei der Nierensecretion unentbehrlich sind.

Nur das Eisen macht eine auffallende Ausnahme von der Uebereinstimmung in der Aschenzusammensetzung, weil nach BUNGE der Säugling seinen Eisenvorrath für das Wachsthum der Organe schon bei der Geburt mit auf den Lebensweg bekommt.

Ferner erklärt BUNGE, dass auch deswegen das Verhältnis der verschiedenen anorganischen Stoffe zu einander in der Milch dasselbe ist, wie im Gesammtorganismus des Säuglings. Nach BUNGE enthält die Gesammtasche eines saugenden 4 Tage alten Hundes im Vergleiche mit Hundemilchasche folgende Zahlen in Procenten ausgedrückt:

100 Theile Asche enthalten	Saugende junge Thiere			Hunde-Milch
	Kaninchen	Hund	Katze	
K_2O	10.8	8.5	10.1	10.7
Na_2O	6 0	8.2	8.3	6.1
CaO	35.0	35.8	34.1	34.4
MgO	2.2	1.6	1.5	1.5
Fe_2O_3	0.23	0.34	0.24	0.14
P_2O_5	41.9	39.8	40.2	37.5
Cl	4.9	7.3	7.1	12.4

Caseïn der Menschenmilch. Man hat schon längere Zeit hervorgehoben, dass das Caseïn der Frauenmilch andere Eigenschaften besitzt als das der Kuhmilch, da dasselbe z. B. schwieriger durch Säuren oder Salze ausfällbar ist, ferner nicht regelmässig mit dem Labferment gerinnt; weiterhin ist der Caseïnniederschlag der Frauenmilch, welcher durch Magensaft und Säuren entsteht, nicht so derbe als der der Kuhmilch und löslich im Ueberschuss dieser Ingredienzen.

Thatsächlich genauere Untersuchung von WRÓBLEWSKI haben diese Befunde bestätigt und noch mehr Licht in diese Sache gebracht. WRÓBLEWSKI hat nämlich gezeigt, dass die beiden Caseïne chemisch verschiedene Substanzen sind. *)

Darstellung des Frauencaseïns. Da das Caseïn aus Frauenmilch nicht vollständig durch Essigsäure gefällt wird, ist die Methode von HAMMARSTEN, welche so gute Resultate bei der Darstellung von Kuhcaseïn liefert, hier wenig brauchbar. Nach WRÓBLEWSKI verfährt man am Besten auf folgende Weise: ein Liter Frauenmilch wird mit 600 *g* Ammoniumsulfat in Pulverform versetzt. Der hierbei entstehende Caseïnniederschlag wird abfiltrirt und zweimal mit 30% Lösung von schwefelsaurem Ammon ausgewa-

*) WRÓBLEWSKI. Beiträge zur Kenntnis des Frauencaseïns und seiner Unterschiede vom Kuhcaseïn. Mittheilungen aus klinischen und medicinischen Instituten der Schweiz. Reihe III, Heft 6. Auch Gazeta lekarska 1894. Nr. 36 und 37.

schen. Nachher zersetzt man den Niederschlag in kleinen Portionen mit Wasser zusammen zu einem Volumen von 750 *ccm* und centrifugirt. Die so gewonnene opalisirende Flüssigkeit wird filtrirt und mit Aether (um Fett zu entfernen) im Scheidetrichter gemischt. Nach einigen Stunden filtrirt man dieselbe und fällt mit ungefähr 100 *ccm* von $^1/_{10}$ normaler Essigsäure langsam. Später setzt man 750 *ccm* gesättigtes Ammoniumsulfat hinzu, schüttelt tüchtig durch, filtrirt und wäscht den Niederschlag, um ihn von Albumin zu befreien, mit 30% Ammoniumsulfat-Lösung. Das so gewonnene Caseïn unterwirft man einer Dialyse (2—4 Wochen), um es von den Salzen zu befreien, löst dann in $^1/_{10}$ Normallauge, fällt wiederum mit $^1/_{10}$ Normalessigsäure, filtrirt, wäscht mit absolutem Alkohol und Aether und trocknet schliesslich über Schwefelsäure.

Eigenschaften. Das so gewonnene Caseïn stellt ein schneeweisses, leichtes, hygroskopisches Pulver dar, das andere Zusammensetzung wie Kuhcaseïn besitzt und ca. 1% Asche enthält. Vergleichswegen bringe ich folgende Tabelle:

	C	H	N	P	S	O
Frauencaseïn nach Makris	52.353%	7.26%	14.65%	—	—	O + S 25.73%
Frauencaseïn nach Wróblewski . . .	52 24%	7.32%	14.97%	0.68%	1.117%	23.66%
Kuhcasein nach Hammarsten . .	53.00%	7.00%	15.70%	0.85%	0.80%	22.65%

Wie wir sehen, ist der Schwefel-Gehalt im Frauencaseïn ca. 39% grösser als im Kuhcaseïn, dagegen ist der Phosphorgehalt bedeutend kleiner. Vielleicht liefert aus diesem Grunde Frauencaseïn bei Pepsinverdauung keinen Paranucleïnsäure-Niederschlag. Das Frauencaseïn löst sich vollständig in Kalilauge mit schwacher Opalescenz, ferner in Ammoniak, Alkali, Kalkwasser, essigsauren Alkalien, und wird aus allen diesen Auflösungsmitteln durch Säuren gefällt; im Ueberschuss der Säuren löst es sich wieder auf. Bei den vergleichenden Fällungen der Auflösungen des Frauen- und Kuhcaseïns fand man, dass das aus Kuhmilch dargestellte in grossen derben Massen niederfällt, welche beim Schütteln zusammenballen, dagegen liefert Frauencaseïn feine Flocken, welche sich erst allmählig niedersetzen. Diesem Umstande schreibt man und zwar mit Recht eine grosse Bedeutung zu, indem man allgemein annimmt, dass dadurch Frauencaseïn viel leichter verdaulich ist, als das Kuhcaseïn. In Wasser quillt das Frauencaseïn stark und ist viel leichter in demselben löslich, als Kuhcaseïn.

Bei der Verdauung des Frauencaseïns spaltet sich kein Nucleïnkörper ab, dagegen liefert das Kuhcasein bei diesem Process Paranucleïn, welches nach längerer Verdauung nicht lösliche Paranucleïnsäure liefert. Dieser merkwürdige Befund bildet nach v. Szontagh *) und Wróblewski einen wichtigen Unterschied zwischen Kuhcaseïn und Frauencaseïn und berechtigt uns zur Annahme, dass sich in dem letzteren statt der Nucleïngruppe wahrscheinlich eine andere Atomgruppe findet.

Neben dem Caseïn soll sich in der Frauenmilch auch Lactalbumin finden; ob noch andere Eiweissstoffe vorkommen, muss noch weiter untersucht werden. Wróblewski gibt zwar an, einen neuen Eiweisskörper gefunden zu haben, jedoch ist dieser bis jetzt noch nicht genügend charakterisirt. Andere entsprechende Angaben lassen noch mehr zu wünschen übrig.

*) F. v. Szontagh. Untersuchungen über den Nucleïngehalt in der Frauen- und Kuhmilch. Ungar. Archiv f. Medicin I. 192—203.

Die Fette der Menschenmilch sind ebenfalls noch wenig untersucht. Nach HOPPE-SEYLER soll das Milchfett der Menschen reicher an flüssigen Fettarten sein als das Fett der Kuhmilch. Nach RUPPEL dagegen ist das Frauenmilchfett verhältnismässig arm an flüchtigen Säuren; die nicht flüchtigen Säuren bestehen beinahe zur Hälfte aus Oelsäure, während in den nicht flüchtigen festen Säuren Myristinsäure und Palmitinsäure gegenüber Stearinsäure vorherrschen.

Einfluss verschiedener Momente auf die Zusammensetzung der Milch im Allgemeinen.

Die Zusammensetzung der Milch unterliegt vielfach deutlichen Schwankungen. Abgesehen von der Individualität, Rasse, hat darauf Einfluss die Dauer der Lactation, Lebensalter, Constitution, Menstruation, psychische Einflüsse, Gesundheitszustand des Körpers, Ernährung und viele andere Momente. Der Einfluss der Nahrung ist ein mächtiger, worüber viele Untersuchungen angestellt sind. Allgemein kann man sagen, dass nicht genügende Ernährung nicht nur die Menge derselben herabsetzt, sondern auch den Gehalt an festen Stoffen vermindert. Dagegen vermehrt eine reichliche Zufuhr von Nahrung, vor allen Dingen der Eiweissstoffe, die Menge der Milch und den Gehalt an festen Stoffen, wobei auch das Quantum des Fettes steigt. Eine fettreiche Nahrung verursacht ebenfalls Vermehrung des Fettgehaltes. Die nach wasserreicher Nahrung dagegen abgesonderte Milch ist arm an festen Bestandtheilen, deshalb weniger werthvoll und wird als magere bezeichnet. Grössere Aufnahme von Kohlenhydraten mit der Nahrung scheint keine deutliche Einwirkung auf die Zusammensetzung des Milchsecretes zu haben.

Wie schon erwähnt, übt auch der Gesundheitszustand einen Einfluss auf die Zusammensetzung der Milch aus. Die Frauenmilch ändert sich jedoch in Folge von Krankheiten verhältnismässig wenig, und wir haben bis jetzt in dieser Beziehung wenige brauchbare Beobachtungen. Immerhin müssen wir annehmen, dass wahrscheinlich viele Krankheitsstoffe und Producte in die menschliche Milch übergehen, sowie viele Arzneimittel nach innerlicher Aufnahme. Wir wissen z. B., dass Salicylsäure, Opium, Jod, Arsen, Quecksilber etc. nach der Einverleibung in der Milch zwar relativ in sehr kleinen, jedoch nachweisbaren Mengen vorkommen. Auch will man bei Menschen nach Gemüthsaffectionen der Mutter öfters eine nachtheilige Wirkung der Milch auf den Säugling constatirt haben; auf welcher Aenderung der Zusammensetzung die letztere beruht, ist indessen unbekannt.

In letzter Zeit hat man von dem Uebergang der sogenannten Antitoxine, resp. Immunisirungsstoffe, hauptsächlich in die Milch der Versuchsthiere, geredet, jedoch fehlen uns genauere Kenntnisse über diese bis jetzt hypothetischen Producte.

Bei Thieren (Kühen) hat man öfters constatirt in Folge von Verdauungsstörungen Veränderung der Reaction der Milch, Zunahme des Wassers, Fettabnahme etc. Ferner wird bei Euterentzündungen zuweilen schleimige Milch ausgemolken; bei verschiedenen Erkrankungen tritt Blut in der Milch auf. HUSSON fand auch bei an Rinderpest erkrankten Kühen die Milch röthlichgelb, zum Theil von unangenehmem Geschmack und veränderter Zusammensetzung; 100 Theile der Milch von stark erkrankten Kühen enthielten nach HUSSON 1·49 Fett, 3·14 Zucker, 5·02 Caseïn, 2·06 Albumin und 1·85% Asche.

Bei perlsüchtigen Kühen fand man öfters in der Milch Tuberkelbacillen, hauptsächlich bei Erkrankung der Euter. Nach R. KRÜGER ergab eine Analyse der Milch von einer tuberkulösen Kuh folgende Werthe: 83·96% Wasser, 5·12% Fett, 9·45% Eiweisstoffe, 0·57% Milchzucker, 0·90% Asche; also eine Erhöhung des Eiweiss- und Fettgehaltes und Verminderung ad minimum des

Milchzuckers. Die Milch, welche in kleiner Menge secernirt wurde, war gelblich, an Colostrum erinnernd, von alkalischer Reaction, besass das specifische Gewicht 1·0472 und enthielt Tuberkelbacillen; das eiweissfreie Serum gab starke Peptonreaction.

Schliesslich beobachtete man in den Ausführungsgängen des Kuheuters Concremente — Milchsteine und Pseudomilchsteine; die ersten im wesentlichen aus Carbonat bestehend. Aus zwei von Fürstenberg gegebenen Analysen berechnete Fleischmann in Procenten die Zusammensetzung:

Kohlensaurer Kalk	91·67
Phosphorsaurer Kalk und Magnesia .	1·95
Organische Stoffe	4·27
Fett	1·11
Wasser	1·00

Hexenmilch ist das Secret der Brustdrüsen der Neugeborenen beider Geschlechter, enthält Milchkügelchen und Colostrumkörperchen. Ueberhaupt ist die sogenannte Hexenmilch qualitativ ebenso beschaffen wie die Milch, während sie quantitativ bedeutende Schwankungen zeigt.

Einige Untersuchungen haben folgende procentische Zusammensetzung der Hexenmilch von Menschen ergeben.

	Schlossberger & Hanff	Gubler & Quevenne	von Genser
Wasser.	96.30	89.40	95.705
Feste Stoffe . . .	3.70	10.60	4.295
Caseïn	—	2.80	0.557
Albumin	—		0.490
Fett.	0.82	1.40	1.456
Milchzucker . . .	—	6.40	0.956
Anorganische Salze.	0 05		0 826

In sehr seltenen Fällen hat man auch bei erwachsenen Männern und bei männlichen Säugethieren eine Milchsecretion beobachtet. Die Analysen der Ziegenbockmilch ergaben folgende Procente:

	Schlossberger	Raspe
Wasser	85.09	83.69
Caseïn und Albumin	9.66	4.29
Fett	2.65	7.96
Milchzucker	2.60	4.96
Asche		0.72

Die Milch anderer Thierarten.

Die Milch von Hündinnen, Katzen und wahrscheinlich überhaupt Fleischfresser reagirt sauer, ist sehr reich an Caseïn und Fett, auch reich an Calcium und arm an Milchzucker. Die Zusammensetzung der Milch der Fleischfresser schwankt mit der Art der Nahrung sehr.

Die Ziegenmilch unterscheidet sich durch Geruch und Geschmack sehr bestimmt von der Kuhmilch, zeigt aber im Gehalt an Caseïn, Albumin, Fett und Milchzucker keinen besonderen Unterschied. Die Coagula nach Lab- oder Säure-Einwirkung sind noch fester und brökeliger als bei der Kuhmilch.

Schafmilch besitzt höheres specifisches Gewicht und ist reich an festen Stoffen, hauptsächlich an Fett

Stutenmilch ist alkalisch, selten nur neutral. Das Caseïn der Stutenmilch wird durch Säuren, ebenso wie Frauencaseïn, nur feinflockig gefällt.

Eselsmilch soll noch mehr an die menschliche Milch erinnern.

Ueberhaupt sind diese beiden Sorten der Milch (Stuten- und Eselsmilch) wie die anderer Einhufer im Vergleiche mit Wiederkäuern sehr arm an Fett, aber reich an Milchzucker.

Als Beleg für die Zusammensetzung der Milch verschiedener Thiere möchten folgende Zahlen dienen:

Milch von	Wasser %	Feste Stoffe %	Eiweiss %	Fett %	Zucker %	Salze %
Hund	75·44	24·56	9·91	9·57	3·19	0·73
Katze	81·63	18·37	9·08	3·33	4·91	0·58
Ziege	86·91	13·09	3·69	4·09	4·45	0·86
Schaf	83·50	16·50	5·74	6·14	3·96	0·66
Kuh	87·42	12·58	3·41	3·65	4·81	0·71
Pferd	90·06	9·94	1·89	1·09	6·65	0·31
Esel	90·06	10·00	2·10	1·30	6·30	0·30
Schwein	82·37	16·73	6·09	6·44	4·04	1·06
Elephant	67·83	31·81	2·95 (Caseïn)	19·56	7·33	0·64

In wie weit die Thiermilch die Frauenmilch beim Säugling zu ersetzen im Stande ist, ist noch fraglich. A priori können wir jedoch behaupten, dass bei den grossen Unterschieden in Zusammensetzung und Verdaulichkeit, welche einzelne Sorten aufweisen, von einer vollkommenen Ersetzung keine Rede sein kann, hauptsächlich bei Darmkrankheiten der saugenden Kinder.

Wie wir gesehen haben, ist die Zusammensetzung der Milch bei verschiedenen Thierklassen different und noch zahlreichen individuellen Schwankungen unterworfen, aber sie wird auch öfters absichtlich verfälscht, deshalb sind die analytischen Methoden zur Nachweisung dieser Veränderungen sehr zahlreich. Diesbezüglich verweisen wir auf den Artikel *„Nahrungs- und Genussmittel“*.

W. v. SOBIERAŃSKI

Nahrungs- und Genussmittel. Die Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel kann verschiedene Zwecke verfolgen.

Der Eine wäre die Bestimmung des Nährwerthes (bei den eigentlichen Nahrungsmitteln), der andere die Prüfung auf Verfälschung und ein dritter die Untersuchung auf gesundheitsschädliche Beimengungen.

Insoferne als eine Verfälschung häufig mit einer Herabsetzung des Nährwerthes einhergeht, wie das bei Zusatz werthloser oder für die Ernährung minderwerthiger Stoffe der Fall ist (Wässern der Milch, Zusatz minderwerthiger Mehlsorten zu Weizenmehl), fällt die Bestimmung des Nährwerthes häufig mit der Prüfung auf Verfälschung zusammen, doch ist dies auch häufig nicht der Fall, nämlich dann, wenn es sich um Beimengungen solcher Stoffe handelt, welche wohl kaum geringeren Nährwerth, aber aus verschiedenen Gründen einen geringeren Marktwerth besitzen, als die Stoffe, welche sie ersetzen sollen. So verhält sich das z. B. bei der Verfälschung der Kuhbutter mit fremden Fetten (Margarin). Der eigentliche Nährwerth wird durch eine solche Fälschung wohl kaum wesentlich beeinflusst — ja, es kann vorkommen, dass die verfälschte Butter reicher an Fett und ärmer an Wasser und Salzen ist als die natürliche und darum sogar einen noch höheren Nährwerth besitzt! — Doch wird man nichtsdestoweniger berechtigt sein die Beimengung eines fremden Fettes zur Butter für eine Fälschung zu erklären und demgemäss zu verfolgen, weil der Marktwerth der Beimengung ein geringerer ist.

Ein ähnlicher Uebergang, wie der von der Bestimmung des Nährwerthes zur Prüfung auf Verfälschung, besteht auch von dieser letzteren zur Untersuchung auf Gesundheitsschädlichkeit.

Im Allgemeinen muss man wohl strenge unterscheiden zwischen einfacher Verfälschung und gesundheitsschädlicher Beimengung, doch lässt sich im gegebenen Fall die Grenze manchmal nur schwer ziehen, denn selbst abgesehen davon, dass man eine Fälschung bei welcher der Consument ohne es zu wissen, an Nährmaterial verkürzt wird, — wie z. B. beim Wässern der Milch — auch als Vergehen gegen die Gesundheit des Consumenten qualificiren kann: ist es ja gar nicht ausgeschlossen, dass bei solchen Fälschungen auch directe Schädigung der Gesundheit, directe Giftwirkungen vorkommen können, ohne dass man sagen könnte, der Fälscher hätte dem Nahrungsmittel etwas zugesetzt, was nach allgemeiner Auffassung ohneweiters giftig, oder gesundheitsschädlich genannt werden könnte. So kann ein Zusatz von verdorbenem Wasser zur Milch wohl die Ursache für eine Typhuserkrankung abgeben, bei dem jetzigen Stande unseres Untersuchungsverfahrens dürfte es aber ebenso schwer sein, eine solche Schädlichkeit sicher nachzuweisen, als deren Vohandensein mit Sicherheit zu leugnen.

Man sieht also wie schwer es werden kann ein Urtheil darüber abzugeben, ob eine nur einfache oder eine gesundheitsschädliche Fälschung stattgefunden habe.

Als Experte wird man sich wegen der bedeutend schwereren Folgen, nur dann in letzterem Sinne aussprechen, wenn eine gesundheitsschädliche Beimengung thatsächlich erwiesen ist; auf die Möglichkeit hin, dass etwa eine Butter mit dem Fette eines kranken oder gefallenen Thieres gefälscht worden sein könnte, wird man wohl Anstand nehmen ein so schwer wiegendes Urtheil zu fällen.

Umso energischer muss aber gegen die Nahrungsmittelfälschung im Allgemeinen eingeschritten werden um wenigstens Denjenigen den Selbstschutz zu ermöglichen, die bereit sind den hygienischen Anforderungen pecuniäre Opfer zu bringen, also die ungefälschten Nahrungsmittel theurer zu bezahlen.

Wir wenden uns nun zu einzelnen wichtigeren Nahrungs- und Genussmitteln und werden in Kürze auseinandersetzen, wie ihre Untersuchung und Beurtheilung in der Praxis geschehen soll.

Die Milch.

Die Beschaffenheit dieses wichtigen Nahrungsmittels sowie ihre, auch normaler Weise, in ziemlich weiten Grenzen schwankende Zusammensetzung erleichtern das Handwerk des Fälschers.

Es ist viel darüber gestritten worden und wird noch immer gestritten, wie tief man bei der Fixirung der noch zulässigen Grenzzahlen für die einzelnen Milchbestandtheile und das specifische Gewicht herabgehen soll, um einzelnen Milchproducenten nicht Unrecht zu thun, die manchmal das Unglück haben Kühe zu besitzen, welche Milch von abnormer Zusammensetzung liefern.

Solche Bedenken haben in manchen Ländern die Organisation einer richtigen Controlle des Verkehrs mit Milch verhindert, oder zum mindesten dadurch, dass die Anforderungen an die Qualität auf ein Minimum reducirt wurden, einen Zustand geschaffen, der kaum besser ist als derjenige ohne organisirte Controlle, ja vielleicht noch insofern schädlicher, als er es jedem möglich macht, sozusagen unter gesetzlichem Schutz, die ursprünglich vielleicht gute Milch auf jenes gesetzlich gestattete Minimum zu „stellen."

Jene im Interesse einzelner Producenten geltend gemachten Bedenken, sind aber sowohl vom Gesichtspunkte des Hygienikers betrachtet, als auch nach den Regeln und Gebräuchen des allgemeinen Verkehrs, nichts weniger als gerechtfertigt, denn der Umstand, dass Jemand eine kranke oder schlecht milchende Kuh besitzt, oder sie schlecht füttert, gibt ihm kein Recht abnorme Milch zu verkaufen.

Die Principien nach denen bei der Untersuchung und Beurtheilung der Milch vorgegangen werden kann, sind etwa folgende:

Man constatirt zunächst die äussere Beschaffenheit. Eine gute Milch soll gelblich weiss sein, sich fettig anfühlen und keinen unangenehmen oder fremdartigen Geruch oder Geschmack haben. Sie soll an einem eingetauchten Glasstab, Löffel u. dergl. in einigermaassen dicker Schichte haften

bleiben, wenn man diese Gegenstände wieder herauszieht. Bei guter Milch ist die Stelle bis zu welcher dieselben eingetaucht waren durch die anhaftenden Milchtheile ziemlich scharf markirt. Ein auf den Daumennagel gebrachter Tropfen ist gelblichweiss und fliesst nicht leicht auseinander.

Ist die Milch bläulich, zeigt sie bläulich durchscheinende Ränder und fliesst sie von einem eingetauchten Glasstabe leicht ab, so dass nur eine sehr dünne Schichte, mit nicht scharfem oberen Rand zurückbleibt, so ist die Milch wässrig und zwar entweder mit Wasser verfälscht, oder abgerahmt oder von Natur aus von minderer Beschaffenheit. Letzteres kommt sehr häufig dann vor, wenn die Kühe unzweckmässig, z. B. mit Schlempe, Biertreber, Rübenschnitzel etc. gefüttert werden. Es geschieht das von vielen Leuten absichtlich, um die Milchmenge — natürlich auf Kosten ihrer Qualität — zu vermehren, ohne der Gefahr ausgesetzt zu sein, als Milchfälscher bestraft zu werden.

Die durch ihre wässerige Beschaffenheit bläuliche Milch, welche wohl auch kurzweg „blaue Milch“ genannt wird, ist nicht zu verwechseln mit der durch die Einwirkung des *Bacillus cyanogenus* veränderten. Bei dieser letzteren findet man auf der Oberfläche blaue Flecke, welche bei höherer Temperatur im Sommer innerhalb eines, bei niedrigerer innerhalb mehrerer Tage entstehen.

Die rothe Milch verdankt ihre Färbung manchmal Blut, welches durch Gefässruptur innerhalb der Drüse der Milch beigemengt wurde, manchmal aber auch einer Bakterienart, dem *Bacterium lactis erythrogenes*, welches sich in nicht saurer Milch bei Lichtabschluss entwickelt.

Fremdartigen Geruch und Geschmack bekommt die Milch am häufigsten, wenn sie bei unreinlicher Manipulation längere Zeit mit Stallgasen in Berührung bleibt, neben riechenden Substanzen aufbewahrt wird, oder mit den Excrementen der Kühe verunreinigt wird, was sehr häufig der Fall ist. Geringe Mengen sind fast immer vorhanden und man kann eine Milch, welche im Liter weniger als 5 Milligr. (Trockengewicht) Schmutz enthält, als rein, eine solche mit 5—10 *mg* aber noch als zulässig bezeichnen. Zur Abscheidung des Schmutzes lässt man die Milch in einem hohen, cylindrischen Glasgefäss mindestens 2 Stunden ruhig stehen, worauf man sie vom Bodensatz vorsichtig abhebert, Wasser aufgiesst, wieder abhebert und dies so lange wiederholt bis alle Milch entfernt ist. Den Bodensatz (Schmutz) kann man auf einem kleinen, gewogenen Filter sammeln, trocknen und wägen.

Ein fremdartiger Geschmack kann ferner von Fütterung mit ungeeigneten Stoffen, Rapskuchen, nicht entbitterten Lupinen etc. herrühren. Letztere — die Lupinen — können bitteren Geschmack erzeugen, doch kann der bittere Geschmack auch in Folge der Einwirkung gewisser Bakterien, z. B. des Staphylococcus pyogenes aureus auftreten.

Auch schleimige und fadenziehende Milch wird manchmal beobachtet, ja, sie wird manchmal zur Herstellung von Käse, wie in Holland, absichtlich so gemacht. Die Ursache dieses Milchfehlers ist ein Micrococcus, welcher den Milchzucker in schleimige Gährung versetzt.

Das Sauerwerden der Milch bewirkt der Milchsäure-Bacillus, welcher den Milchzucker zersetzt, so dass (neben Kohlensäure und Alkohol) Milchsäure entsteht.

Die Säuerung der Milch wird zur Herstellung der sogenannten „sauren Milch“ bekanntlich auch absichtlich hervorgerufen.

Für die Beurtheilung der Milch sind ferner folgende Untersuchungen besonders wichtig:

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes. Es geschieht dies mit dem Laktodensimeter, einem Aräometer mit denjenigen specifischen Gewichtsangaben auf der Spindel, welche bei Milch überhaupt vorkommen

können. Näheres über den Gebrauch dieses in verschiedenen Ausführungen bekannten Instrumentes, findet man in allen einschlägigen Hand- und Hilfsbüchern.

An dieser Stelle soll nur auf den, nicht überall genügend betonten Umstand aufmerksam gemacht werden, dass es zu Irrthümern Anlass gibt, wenn man die Laktodensimeteranzeige sofort nach dem Einsenken des Instrumentes abliest. Man muss damit so lange warten, bis sich der Stand nicht mehr ändert, da man sonst leicht zu niedrige specifische Gewichte abliest. Es rührt das von den Milchgasen her, die nur allmählig entweichen.

Das specifische Gewicht der Milch ist beträchtlichen Schwankungen unterworfen; doch kann man annehmen, dass es bei Kuhmilch im Durchschnitt bei 15° C 1·031—1·032 beträgt.

Ein Gemisch von Milch verschiedener Kühe wird von diesen Zahlen in der Regel nicht stark abweichen, doch wird bei der Milch einzelner Individuen oder auch beim Gesammtproduct einzelner Stallungen ein niedrigeres oder auch höheres specifisches Gewicht, 1·029—1·034, beobachtet. Ein solches von 1·028 findet sich nur ausnahmsweise.

Ist das specifische Gewicht ein normales (1·031—1·032), so kann die Milch in der That unverfälscht, aber auch in hohem Grade mit Wasser verfälscht sein.

Wird nämlich die Milch abgerahmt, der specifisch leichtere Bestandtheil (Milchfett) also entfernt, so steigt das specifische Gewicht über das normale. Durch Zusatz von Wasser ist man nun im Stande es wieder auf das normale herabzusetzen. Es kann also geschehen, dass eine abgerahmte und überdies mit Wasser versetzte Milch ein normales specifisches Gewicht zeigt. Diese doppelte Fälschung wird sich aber dem einigermaassen Geübten unschwer dadurch zu erkennen geben, dass zwischen dem anscheinend normalen Verhalten beim Prüfen mit dem Laktodensimeter und dem Aussehen und den übrigen Eigenschaften ein auffallender Contrast zu bemerken ist, indem die Milch die schon oben erwähnten Eigenschaften einer wässerigen Milch in hervorragender Weise besitzt.

Ein zu hohes specifisches Gewicht deutet auf Abrahmung, ein zu niedriges auf Wasserzusatz.

Durch die Bestimmung des specifischen Gewichtes allein, ist man aber nicht im Stande stets ein sicheres Urtheil abzugeben.

Es kann ein hohes specifisches Gewicht auch bei unverfälschter Milch vorkommen, wenn diese grössere Mengen fester Substanzen enthält als gewöhnlich, andererseits kann es auch niedrig sein, wenn der Fettgehalt ein abnorm hoher ist.

Die Milch kann gewässert sein, ohne ein niedriges specifisches Gewicht zu zeigen, da man im Stande ist dieses durch Zusatz von, das specifische Gewicht erhöhenden Stoffen, z. B. Zucker wieder normal zu machen. Die Milch kann abgerahmt und ausserdem mit Wasser versetzt sein, ohne wässrig auszusehen, wenn z. B. aufgekochte Stärke zugesetzt wird, was allerdings selten zu geschehen scheint, weil sich ein solcher Zusatz durch die blauviolette Färbung bei Zusatz einer Jodlösung zu leicht zu erkennen gibt. (Bezüglich der Ausführung der Jodreaction sei erwähnt, dass man einige Tropfen einer Jod-Jodkaliumlösung wohl auch in einer Eprouvette etc. zur Milch geben und die Färbung bei grösseren Mengen Stärke ziemlich gut erkennen kann, dass es aber viel sicherer ist die Reaction unter dem Mikroskope zu beobachten. Die blau gefärbten Stärkekörner lassen keinen Zweifel aufkommen, während die Milch in der Eprouvette manchmal nur undeutlich gefärbt erscheint.)

Als Verdickungsmittel werden indessen nicht nur Stärkemehl- sondern auch eiweisshaltige Substanzen verwendet, deren Nachweis entweder unmöglich ist, oder sich doch viel schwieriger gestaltet.

Recht brauchbare Resultate gibt auch die Bestimmung des spec. Gewichtes des Milchserums. Man schüttelt die freiwillig geronnene Milch tüchtig durch, filtrirt und bestimmt das spec. Gewicht des Filtrates. Es soll bei 15° C nicht weniger als 1,027 betragen.

Zur genaueren Untersuchung dienen vor allem die Rahm- und Fettbestimmungsmethoden.

Für den Nichtchemiker oder bei Mangel an nöthigen Apparaten empfiehlt sich die Bestimmung des Rahmes. Dieser ist zwar nicht immer proportional dem Fettgehalte der Milch und darum die Rahmbestimmung keine vollkommen stichhaltige Methode, aber doch immerhin ein gutes Hilfsmittel dort, wo andere Untersuchungen nicht ausgeführt werden können.

Der Rahmgehalt wird in einem Glascylinder von 20—25 *cm* Höhe und 4 *cm* Weite, der bis zu einer Marke etwa $^1/_4$ Liter zu fassen vermag, bestimmt. Der Raum ist in 100 gleiche Theile getheilt und die Skala auf dem Cylinder aufgetragen.

Der Cylinder wird bis zur Marke mit der vorher gut durchgemischten Milch gefüllt, und bei Zimmertemperatur (oder besser bei 15° C) an einem ruhigen Orte stehen gelassen. Nach 24 Stunden liest man die Höhe der Rahmschichte ab; sie soll bei normaler Milch 10—14 Volumprocente betragen.

Die graduirten Cylinder zur Rahmbestimmung nennt man Cremometer. Das gebräuchlichste ist dasjenige von Chevallier. Man kann im Nothfalle jedes andere cylindrische Glasgefäss benutzen, vorausgesetzt, dass es überall ziemlich gleichen Durchmesser besitzt. Man kann alsdann mit einem Centimetermaasse die Höhe der Flüssigkeits- und der Rahmschichte messen; letztere soll, wie schon oben bemerkt wurde, mindesten $^1/_{10}$ der Höhe der gesammten Flüssigkeit betragen.

Die Methoden zur Milchfettbestimmung sind zahlreich. Es wären zunächst die sogenannten optischen zu erwähnen, die einzigen welche ohne chemische Operationen auszuführen sind und sich besonders zur Marktcontrolle, überhaupt zu raschen Bestimmungen eignen würden, wenn sie genügend exact wären und wenn sich gegen das Princip, dass die Durchsichtigkeit der Milch ihrem Fettgehalte proportional sei, nichts einwenden liesse, was aber nicht der Fall ist. Die Undurchsichtigkeit rührt auch zum Theil von einer Caseïn-Kalkverbindung her, welche sich in der Milch findet und welche die Flüssigkeit schon an und für sich milchweiss färbt.

Immerhin scheint aber die Menge dieser Caseïn-Kalkverbindung innerhalb engerer Grenzen zu schwanken als diejenige des Fettes, so dass man also, bei der Voraussetzung, dass jene annähernd constant sei, approximative Fettbestimmungen in der Weise ausführen kann, dass man den Grad der Verdünnung bestimmt, bei welcher ein Gegenstand oder ein Zeichen beim Durchblicken durch eine Milchschichte von gegebener Dicke, deutlich gesehen werden kann.

Von den zahlreichen auf diesem Principe beruhenden Apparaten, hat sich nur einer, der einfachste und relativ beste — das Laktoskop von Feser erhalten. Es besteht aus einer 3·5 *cm* weiten Glasröhre, an deren unterem verengten und geschlossenen Ende ein kleiner Milchglascylinder eingeschmolzen ist, welcher eine Anzahl schwarzer Theilstriche trägt. Zur Ausführung der Fettbestimmung, werden mit der dem Apparate beigegebenen Pipette 4 *ccm* der gut durchmischten Milch in die Glasröhre gegeben und so lange mit kleinen Mengen Wasser unter jedesmaligem Umschütteln versetzt, bis sämmtliche schwarze Theilstriche auf der Milchglasskala eben deutlich gesehen werden können.

Der Stand der so verdünnten Milch gibt im oberen weiteren Theile des Glascylinders auf der rechten Seite die Fettprocente, auf der linken die zugesetzte Wassermenge an. Das Verfahren erfordert Uebung, aber auch dann sind beträchtliche Fehler nicht ausgeschlossen.

Ein anderes Verfahren, welches sich zur raschen Bestimmung des Milchfettes zur Marktcontrolle, also sozusagen auf der Strasse eignen würde, gibt es nicht.

Von anderen Methoden, welche aber schon gewisse, mehr weniger umständliche Vorbereitungen und mehr weniger complicirte Apparate erfordern, seien folgende erwähnt.

Die Methode von Marchand beruht darauf, dass die mit Kalilauge (oder nach einer anderen Modification mit Essigsäure) versetzte Milch mit einer be-

stimmten Menge Aether geschüttelt wird, welcher das Milchfett aufnimmt, aber mit der Milchflüssigkeit eine Emulsion bildet. Bei Zusatz einer vorgeschriebenen Menge Alkohols trennt sich die Emulsion und es scheidet sich eine ätherhaltige Fettschichte ab, deren Volum in einer graduirten Röhre abgelesen werden kann und welche einer durch Versuche ermittelten Fettmenge entspricht. Zur Ausführung dient am besten das Laktobutyrometer von Marchand-Salleron.

Die Methode gibt häufig richtige, mitunter aber auch, selbst bei öfterer Wiederholung der Bestimmung, ganz fehlerhafte Resultate.

Auf dem Principe das Caseïn der Milch, welches deren Zähflüssigkeit bedingt, zu lösen und das Fett freizumachen, beruhen die Methoden von Gerber und Laval.

Nach Gerber erhält man durch Lösen in einem bestimmten Säuregemisch unter Zusatz von wenig Amylalkohol eine in der Kreiselcentrifuge von Gärtner sich leicht abscheidende klare Fettlösung, deren Volum direct abgelesen werden kann (Gerber's Acid-Butyrometer). Nach Laval wird die Milch gleichfalls mit einem Säuregemisch (Essigsäure-Schwefelsäure) erwärmt und dann in graduirten Glasröhrchen centrifugirt. Das Volumen des abgeschiedenen Fettes wird direct abgelesen (Laval's Laktokrit).

Letztere Methoden eignen sich besonders für solche Fälle, wo regelmässig eine grössere Anzahl von Milchfettbestimmungen auszuführen sind, also z. B. in Molkereigenossenschaften, bei denen die abgelieferte Milch nach dem Fettgehalt bezahlt wird.

Nicht unerwähnt soll es bleiben, dass nach einer neueren Mittheilung von Th. Weigel und S. Merkel, ein minimaler Zusatz von Formaldehyd zur Milch genügt, um die Anwendbarkeit des Gerber'schen Verfahrens zur Milchfettbestimmung zu verhindern. Das Säuregemisch ist nicht imstande das Caseïn zu lösen.

Es ist das bemerkenswerth, weil es zeigt, welche geringfügige Einflüsse genügen können um eine Methode fehlschlagen zu machen.

Eine vielfach angewandte Methode ist die aräometrische von Soxhlet, deren Princip ein von allen anderen abweichendes ist. Eine gemessene Menge mit Kalilauge versetzter Milch, wird mit einem bestimmten Volum Aether durchgeschüttelt. Man wartet bis sich die aetherische Fettlösung abgeschieden hat und bringt diese dann mit Hilfe einer geeigneten Vorrichtung in eine, von Wasser von bestimmter Temperatur (17·5° C) umgebene Glasröhre, in welcher sich ein Aräometer befindet. Das von diesem angezeigte specifische Gewicht wird natürlich umso höher sein, je mehr Fett der Aether gelöst enthält, je reicher also die Milch selbst an Fett war.

Einer dem Apparate beigegebenen Tabelle entnimmt man nun die dem abgelesenen specifischen Gewichte entsprechenden Fettpercente der Milch.

Nach einer älteren Methode von Hoppe-seyler wird eine gemessene, mit Kalilauge versetzte Menge Milch, so lange mit frischen Portionen Aether geschüttelt, bis dieser nichts mehr aufnimmt; von den gesammelten ätherischen Auszügen wird der Aether abdestillirt und der Rückstand (Milchfett) gewogen.

Nach L. Liebermann verwendet man zu diesem Ausschütteln eine gemessene Menge Aethers, pipettirt, nach dem Durchschütteln und Abscheiden der ätherischen Lösung, eine aliquote Menge ab, verdunstet den Aether, wägt den Rückstand und rechnet auf die Gesammtmenge bzw. auf 100 um.

Bei den sogenannten directen gewichtsanalytischen Methoden wird eine gemessene oder gewogene Menge Milch auf reinem, geglühten Quarzsand, auf Glaspulver oder Gyps eingetrocknet, mit Aether extrahirt und nach dem Abdestilliren oder Verdunsten des Aethers der Rückstand gewogen.

In jüngster Zeit haben L. Liebermann und S. Szekely mitgetheilt, dass der so allgemein gebräuchliche Aether sich zu vollkommen exacten Milchfettbestimmungen weniger eignet als der Petroleumäther, weil ersterer auch noch andere Bestandtheile zu lösen vermag. Nach der Methode von Liebermann-Szekely, werden 50 *ccm* Milch mit 5 *ccm* Kali-

lauge versetzt und mit 50 *ccm* Petroleumäther geschüttelt. Es bildet sich eine Emulsion, welche sich auf Zusatz von 50 *ccm* Alkohol sofort trennt. Von der abgeschiedenen Petroleumäther-Fettlösung werden 20 *ccm* abpipettirt, verdunstet, der Rückstand gewogen, dessen Gewicht mit 5 multiplicirt die Fettprocente der Milch gibt.

Es sei schliesslich erwähnt, dass bei den Methoden, bei welchen die Milch gemessen und nicht gewogen wird, die Resultate Gramme Fett in 100 *ccm* Milch ausdrücken. Die eigentlichen Gewichtsprocente erhält man, wenn man die Zahl, welche die Gramme für 100 *ccm* ausdrückt, durch das specifische Gewicht der Milch dividirt.

Eine gute Milch soll mindestens 3·5% Fett enthalten. Es entspricht das ungefähr dem mittleren Fettgehalt der Kuhmilch. Wenn es auch vorkommt, dass unverfälschte Milch bedeutend weniger, etwa bis zu 2·5 enthält, so wäre das kein Grund eine Milch mit so geringem Fettgehalt nicht zu beanständen. Eine Fälschung (Abrahmung oder Wasserzusatz) lässt sich freilich bei einem Fettgehalt von circa 2·5% ohne andere Anhaltspunkte nicht mit Sicherheit constatiren. Der Verdacht jedoch, dass eine solche stattgefunden habe ist gerechtfertigt. Derselbe wird unterstützt, wenn sich auch noch ein Missverhältnis zwischen Fettgehalt und specifischem Gewicht ergibt. So unterstützt z. B. ein sehr hohes, das normale übersteigende specifische Gewicht bei geringem Fettgehalt die Annahme, dass eine Abrahmung stattgefunden habe, ebenso wie ein normales specifisches Gewicht bei abnorm geringem Fettgehalt, diejenige, dass eine Abrahmung und Verdünnung mit Wasser vorliege.

Da Wasser das häufigste Fälschungsmittel ist, ist man auch darauf ausgegangen dieses direct durch den Nachweis solcher Bestandtheile zu ermitteln, welche in der normalen Milch nie, im Wasser aber sehr häufig vorkommen. Solche Bestandtheile sind die salpetersauren Salze. Zu ihrem Nachweis in der Milch verwendet man die Diphenylaminreaction. In einem Porzellanschälchen verreibt man ein Körnchen Diphenylamin mit etwas concentrirter Schwefelsäure und fügt dann ein paar Tropfen der zu prüfenden Milch hinein. Eine blaue Färbung deutet auf die Gegenwart von Salpetersäure bezw. von Nitraten.

Es ist jedoch zu bemerken, dass die Reaction eine so feine ist, dass sie auch dann auftreten kann, wenn die zur Aufbewahrung der Milch bestimmten Gefässe mit nitrathältigem Wasser gereinigt wurden und dass andererseits die Reaction auch bei erwiesenem Wasserzusatz ausbleiben kann, wenn das Wasser keine Nitrate enthalten hat.

Der Nachweis von Nitraten hat demnach, auch wenn er positiv ausfällt, blos einen bedingten Werth und kann nur zur Unterstützung eines schon durch andere Anzeichen erregten Verdachtes dienen.

Butter.

Butter nennt man bekanntlich das Fett, welches mit Hilfe der verschiedenen Buttermaschinen aus süssem oder saurem Rahm gewonnen wird. (Man hat auch den Versuch gemacht Butter direct aus Milch zu gewinnen, doch hat der zu diesem Zweck construirte Apparat (von Vásárhelyi) keine allgemeine Verbreitung gefunden.) Die Butter aus süssem Rahm ist im Allgemeinen wegen ihres milden Geschmackes beliebter und auch haltbarer, die aus saurem wird in der Regel gesalzen, um sie haltbarer zu machen.

Die Butter enthält in der Regel eine bedeutende Menge Wassers, ferner noch andere Bestandtheile der sogenannten Buttermilch (ausgebutterter Rahm), wie Caseïn, Milchzucker, Salze und etwas Milchsäure. Je sorgfältiger die Rohbutter gereinigt war, was durch öfteres Umkneten und Auswaschen mit Wasser geschieht, desto mehr eigentliches Milchfett enthält sie; auch wird sie haltbarer. Eine gute Butter soll nicht weniger als 80% Fett enthalten; 75% deutet schon auf eine sehr wenig sorgfältige Bereitung.

Die Fähigkeit der Butter eine so grosse Menge fremder Bestandtheile, besonders Wasser aufzunehmen, wird, wie leicht begreiflich, auch in betrügerischer Absicht ausgenützt. Man hat also zunächst die Menge des Fettes, des Milchfettes zu bestimmen. Auf genaue Weise geschieht das, indem man eine gewogene Menge Butter in ein Schälchen bringt, eine genügende Menge geglühten reinen Quarzsandes dazu gibt und unter fortwährendem Umrühren erwärmt. Durch dieses Durchmischen mit Sand erleichtern wir das Trocknen (Entweichen des Wassers), welches sonst, wenn wir die Butter ohne Sand trocknen wollten, darum sehr schwierig wäre, weil beim Schmelzen der Butter das specifisch schwerere Wasser unter der Fettschichte zu liegen käme. Das Trocknen geschieht nun bei 100° bis zur Gewichtsconstanz. Der Trockenrückstand wird mit wasserfreiem Aether, oder noch besser mit Petroleumäther (welche nur das Fett lösen) extrahirt, der Aether abdestillirt und der Rückstand getrocknet und gewogen.

Die Differenz zwischen dem Gewicht der Butter und dem des ätherischen Rückstandes gibt das Gewicht des Nichtfettes (Wasser, Caseïn, Salze etc.). Verwendet man eine gewogene Menge Sandes in einem tarirten Schälchen, so erfährt man aus dem Gewichtsverlust nach dem Trocknen, die Menge des Wassers. Extrahirt man den Rückstand mit Aether oder Petroleumäther, trocknet und wägt abermals, so erfährt man auch die Menge der anderweitigen Verunreinigungen. Z. B.

Gewicht des Schälchens + Sand = 20 *g*.
„ „ „ „ „ + Butter = 25 *g*.
Daher zum Versuch verwendete Butter = 5 *g*.
Gewicht des Schälchens + Sand + Butter nach dem Trocknen bei 100° C = 24 *g*.
Daher Verlust (Wasser) = 1 *g* = 20 % Wasser.
Gewicht des Schälchens + Sand + Butter nach dem Trocknen, Extraction mit Aether und abermaligem Trocknen = 23·8 *g*.
Daher anderweitige Verunreinigungen (Caseïn, Milchzucker, Salze) = 0·2 *g* = 4%.
Die untersuchte Butter enthielt daher:

Fett =	76 %
Wasser =	20 „
Caseïn, Milchzucker, Salze =	4 „
	100 %

Die Bestimmung der wahren Fettmenge in der Butter, was ja schliesslich das Wesentlichste ist, — da es ja nicht so sehr wichtig ist zu wissen, wie viel Procente Wasser das Nichtfett enthält — läst sich viel einfacher so vornehmen, dass man eine gewogene Menge Butter in einer gemessenen Menge Petroleumäther löst, und in einem aliquoten Theil der Petroleumätherlösung, durch Verdunsten und Trocknen das Fett bestimmt. Man löst also z. B. 5 *g* Butter in 50 *ccm* Petroleumäther, pipettirt 25 *ccm* ab, verdunstet den Petroleumäther in einem tarirten Becherglas, trocknet bei 100°, wägt und multiplicirt mit 2. Man erhält so den Fettgehalt der angewendeten Buttermenge, in diesem Fall 5 *g* und durch Multiplication mit 40, beziehungsweise 20 die Fettprocente.

Weniger genau, aber einfacher ist folgendes Verfahren. Man bringt in eine, an einem Ende zugeschmolzene, womöglich in $^1/_{10}$ *ccm* getheilte Messröhre (aus Glas) eine angemessene Menge der zu prüfenden Butter in geschmolzenem Zustande, indem man genau darauf achtet, dass alles in die Messröhre gelangt. Man verwendet zweckmässig Trichter aus Blech, in welchen die Butter durch Erwärmen mit einer Spirituslampe oder mit einem Bunsenbrenner geschmolzen werden kann. Nach dem Einfüllen stellt man die Röhre in ein entsprechend hohes Gefäss mit heissem Wasser und erhitzt unter öfterem Drehen zwischen den Händen so lange, bis sich alles Butterfett klar abgeschieden hat. Unter der Fettschichte befindet sich das Wasser und die übrigen Verunreinigungen, deren Volum direct abgelesen werden kann.

Angenommen, Wasser und geschmolzenes Fett zusammen hätten bei einem Versuch in der Messröhre nach dem Erkalten den Raum von 10 *ccm*, das Wasser mit den Verunreinigungen allein aber den von 2 *ccm* eingenommen, so enthielt die Butter $^1/_5$ Wasser und Verunreinigungen = 20 % und 80 % Fett.

Feste Substanzen, welche etwa der Butter in betrügerischer Absicht zugesetzt wurden, lassen sich auf diese oder ähnliche Weise gleichfalls erkennen. Man sieht dieselben in dem unter der Fettschichte befindlichen Wasser entweder suspendirt oder am Boden des Gefässes abgesetzt.

Man verwendet zu einer solchen Untersuchung zweckmässig eine etwas grössere Buttermenge, 10—20 *g* oder mehr, bringt dieselbe geschmolzen z. B. in ein gewöhnliches Medicinglas und erwärmt mit der doppelten Menge Wasser, indem man das Medicinglas mit einem Stöpsel verschliesst und umgekehrt in warmes Wasser stellt. Wenn sich das klare Fett oben abgeschieden hat, lässt man erkalten und lüftet den Stöpsel über einem 2. Becherglas, in welches man die wässrige Flüssigkeit und etwaigen Bodensatz fliessen lässt.

Auch bei unverfälschter Butter ist das abgelassene Wasser in der Regel trübe von Milchbestandtheilen und nach einigem Stehen bildet sich auch hier ein geringer, aus weissen Flöckchen bestehender Bodensatz, aber schnell untersinkende oder gefärbte Bestandtheile und starken Bodensatz sieht man nur bei nicht reiner oder gefälschter Butter.

Mehl, gekochte und zerriebene Kartoffel werden sich leicht unter dem Mikroskope und mit Hilfe der Jodreaction erkennen lassen, auch gewisse Färbemittel (chromsaure Salze etc). Man muss aber sagen, dass solche Fälschungen jetzt, wenigstens in Oesterreich-Ungarn sehr selten vorkommen dürften. Es gibt viel beschäftigte Nahrungsmitteluntersuchungs-Laboratorien, wo solche nie beobachtet wurden.

Es gibt eben andere Fälschungsmittel, welche viel schwerer zu erkennen und vielleicht schon darum, weil sie viel leichter in die Butter zu bringen sind, sich kaum kostspieliger stellen, als die obengenannten. Es sind das die verschiedenen billigen Fettsorten über deren Nachweis alsbald die Rede sein wird.

Die wässrige, von der Butter abgeschiedene Lösung wird bei gesalzener Butter natürlich das Kochsalz enthalten, welches nicht als Fälschungsmittel angesehen werden kann. Wären der Butter gewisse Conservirungsmittel, wie Borax, Alaun oder Salicylsäure zugesetzt gewesen, so würden sich auch diese im Wasser gelöst finden. — Der Geschmack der Lösung, wäre bei der Prüfung auf Alaun zunächst zu berücksichtigen.

Der chemische Nachweis geschieht durch Ermittlung des Thonerde- und Schwefelsäuregehaltes. Borax (oder Borsäure) gibt sich leicht zu erkennen, wenn man die Flüssigkeit in einem Porzellanschälchen mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt, dann Alkohol zugibt und diesen anzündet. Die Spitzen der Flamme erscheinen bei Gegenwart von Borsäure grün, besonders beim Umrühren mit einem Glasstabe. Eine violette Färbung der Flüssigkeit nach Zusatz einiger Tropfen Eisenchlorid deutet auf Salicylsäure.

Alle diese Conservirungsmittel sind als unzulässig zu bezeichnen.

Die Butter wird häufig auch künstlich gefärbt. Findet man, dass der wässrige Auszug derselben gefärbt ist, so kann man eine künstliche Färbung annehmen. Man muss die geschmolzene Butter mit dem Wasser gut durchschütteln und das Fett, indem man die Schüttelflasche (Medicinglas oder drgl.) wieder ins warme Wasser stellt, sich wieder vollständig an der Oberfläche sammeln lassen, um diese Färbung zu constatiren.

Eine andere Probe der Butter schüttelt man mit etwa 90%-igem Alkohol. Auch der Alkohol muss bei reiner Butter ungefärbt bleiben, oder darf nur einen ganz schwachen Stich ins Gelbliche zeigen.

Gewöhnlich verwendet man unschädliche Pflanzenfarbstoffe (Curcuma, Orlean, Mohrrüben; die sog. käufliche Butterfarbe ist gewöhnlich eine Lösung von Orlean und Curcuma in Sesamöl), doch hat man auch schon giftige gefunden, wie das Dinitrokresol (Safransurrogat).

Man muss die Entscheidung, welcher Farbstoff im gegebenen Fall vorliegt, einem erfahrenen Chemiker überlassen.

Am häufigsten wird die Butter mit fremden Fetten verfälscht. Zum Nachweis einer solchen Fälschung eignet sich die mikroskopische Untersuchung unter Umständen recht gut. Eine sehr dünne Schichte Naturbutter zeigt unter dem Mikroskope ein der Milch ähnliches Bild, d. h. man sieht verschieden grosse Fettkügelchen. Mit fremden Fetten vermengte Butter aber zeigt neben den Kügelchen eine grosse Menge charakteristischer Fettkrystalle (Margarin.). Es muss jedoch bemerkt werden, dass die mikroskopische Prüfung bei geschmolzener und wieder erstarrter Butter (ausgelassene Butter, Rindschmalz) nicht anwendbar ist, da unter diesen Umständen auch natürliche Butter krystallinisch erstarrt, auch darf aus dem Vorhandensein einiger weniger Krystalle oder Krystallbüschel noch nicht auf Verfälschung geschlossen werden, weil einzelne Theile, besonders auf der Oberfläche schon durch die Wärme der Hand geschmolzen und wieder erstarrt sein könnten.

Zum exacteren Nachweis einer Fälschung mit fremden Fetten wird gewöhnlich das Verfahren von Reichert-Meissl angewendet, bei welchem die Menge der flüchtigen Fettsäuren in der Weise bestimmt wird, dass zunächst 5 *g* des geschmolzenen und filtrirten Butterfettes in einem 300 *ccm* fassenden Elenmeyer'schen Kolben mit 10 *ccm* einer Lösung von 20 *g* Aetzkali in 100 *ccm* 70%-igem Alkohol im Wasserbade unter Anwendung eines Rückflusskühlers verseift werden. Nach dem Verjagen des Alkohols wird die Seife in 100 *ccm* destillirten Wassers gelöst, mit 40 *ccm* verdünnter Schwefelsäure (1:10) zersetzt und unter Anwendung einiger Bimssteinstückchen der Destillation unterworfen bis 110 *ccm* überdestillirt sind. Das Destillat wird gut durchgeschüttelt, durch ein trockenes Filter filtrirt und ein beliebiger Theil unter Anwendung von Phenolphtaleïn oder Lackmustinctur mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge titrirt. Man nimmt an, dass reines Butterfett für je 5 *g* Substanz und 110 *ccm* Destillat 26 bis 32 *ccm* $^1/_{10}$ Normalnatronlauge benöthigt; nur selten kommen niedrigere Zahlen vor.

Die Methode beruht auf der Erfahrung, dass bisher kein thierisches oder pflanzliches Fett bekannt ist, welches eine so grosse Menge flüchtiger Fettsäuren enthielte wie das Butterfett. (Zur Ausarbeitung dieser Methode hat die von Hehner publicirte den Anstoss gegeben. Hehner bestimmte die Menge der in Wasser unlöslichen Fettsäuren, welche beim Butterfett besonders niedrig ist.)

Ein ferneres manchmal angewandtes Hilfsmittel zur Beurtheilung dessen, ob eine Verfälschung mit fremden Fetten vorliegt, ist die Bestimmung der Verseifungszahl nach Koettstorfer. Die Methode gründet sich darauf, dass das Butterfett eine grössere Menge von Fettsäuren mit niedrigem Moleculargewicht enthält als andere Fette, dass daher eine bestimmte Gewichtsmenge Butterfettes zur Verseifung einer grösseren Menge Alkalis bedarf als andere Fette: die „Verseifungszahl“ drückt aus, wie viel Milligramme Kalihydrat erforderlich sind um 1 *g* Fett zu verseifen. Sie beträgt bei Naturbutter 221—233, im Mittel 227, bei anderen Fetten im Mittel 195·5.

Endlich haben wir noch Einiges über „ranzige“ Butter zu erwähnen. Das Ranzigwerden beruht auf einer theilweisen Zersetzung des Fettes, unter Bildung freier Fettsäuren. Die Bestimmung der Menge dieser letzteren bildet also ein Maass für den Grad der Zersetzung, den man jetzt gewöhnlich mit dem barbarischen Worte „Ranzidität“ bezeichnet. Man bestimmt die Menge der freien Fettsäuren, indem man 10 *g* Butterfett in Aetheralkohol löst und nach Zusatz einiger Tropfen Phenolphtaleïnlösung mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge

titrirt. Die Anzahl *ccm* Norm. Natronlauge, welche für 10 *g* Butterfett verbraucht werden, nennt man auch „Ranziditätsgrade." Eine Butter mit mehr als 8 solchen Graden ist stark ranzig, mit mehr als 12 Graden wird sie für ungeniessbar gehalten.

In neuerer Zeit wird auch der Refractometer bei der qualitativen Butterprüfung angewendet und beruht auf dem verschiedenen Brechungsindex verschiedener Fette.

Käse.

Von einer Prüfung der Käse auf Verfälschung kann nur in seltenen Fällen die Rede sein. Es kann zwar vorkommen, dass Imitationen bekannter und beliebter Käsesorten als echte verkauft werden, doch haben wir zu wenig Anhaltspunkte für ihre Erkennung. Auch haben solche Fälle keine hygienische Bedeutung.

Von Amerika sollen in neuerer Zeit Kunstkäse, Margarinkäse (bereitet aus abgerahmter Milch und Margarin) eingeführt werden. Bis jetzt fehlen genügende Mittheilungen darüber, ob ein solcher (fetter) Käse z. B. durch Untersuchung der Zusammensetzung seines Fettes sicher erkannt werden kann.

Es wird sich bei der Untersuchung der Käse also gewönlich nur um den Nachweis irgend einer schädlichen Beimengung oder Verunreinigung handeln. Die Untersuchung muss sich dann nach dem speciellen Falle richten. Relativ am häufigsten wird die Frage gestellt, ob der Käse Blei enthält, da die Zinnfolie, in welche besonders weiche Käsesorten oft verpackt werden, sehr häufig bleihältig ist. Ein Auskochen, besonders der Rindentheile des Käses mit verdünnter Salpetersäure, Filtriren nach dem Erkalten, dürfte die entsprechendste Vorbereitung zum Nachweis von Blei sein.

Man prüft den klaren Auszug auf Blei indem man einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zufügt. Ein sofort oder nach einiger Zeit entstehender weisser Niederschlag deutet auf Blei. Ein anderer Theil des Auszuges kann, entweder nach Verdünnung mit destillirtem Wasser oder besser Neutralisation mit Ammoniak und abermaligem Ansäuern mit Salzsäure, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff auf Blei geprüft werden. Eine braune Färbung oder ein schwarzbrauner Niederschlag deutet auf dieses Metall.

Mehl der Cerealien.

Weizenmehl. Gutes Weizenmehl darf keinen dumpfen, unangenehmen Geruch haben. Drückt man eine grössere Menge in der Faust zusammen, so muss es knirschen und beim Aufhören des Druckes wieder auseinanderfallen, ohne grössere Knollen zu bilden. Einige Zeit im Munde gehalten, muss es einen schwach süsslichen Geschmack besitzen ohne unangenehmen kratzenden oder bitteren Neben- oder Nachgeschmack. Auch darf es, gekaut, unter den Zähnen nicht knirschen, da dies von einem unstatthaft hohen Sandgehalt herrühren würde.

Reines, gutes Weizenmehl hat keine auffallende Farbe; es ist entweder ganz weiss mit einem leichten Stich ins Gelbliche, oder weiss, mit einer mehr weniger ausgesprochenen bräunlichen Nuance. Es hängt das von dem mehr weniger hohen Gehalt an Kleie ab. Ein Mehl mit einem Stich ins Bräunliche darf daher noch nicht für unzulässig, schädlich oder gar gefälscht erklärt werden, sondern die angegebenen Farbenschattirungen, welche man am besten auf mattem schwarzen Papier wahrnimmt, berechtigen nur zu einem Schluss auf den Grad der Feinheit. Die Untersuchung mit der Lupe leistet mitunter recht gute Dienste. Man kann dann mitunter dunkle, schwärzliche Partikelchen, z. B. Fragmente von Wicken oder Kornrade bemerken, die man mit freiem Auge nicht wahrnimmt. Zur Identificirung dieser Verunreinigungen reicht natürlich die Lupenuntersuchung nicht aus, sie dient eben nur dazu um das Vorhandensein von etwas Fremdartigem zu constatiren (siehe weiter unten).

Von grosser Wichtigkeit ist bei Untersuchung des Weizenmehles die Bestimmung resp. Prüfung des Klebers.

Man knetet 50 *g* Mehl mit 25 *ccm* Wasser an und arbeitet den Teig möglichst gleichmässig durch. Man lässt nun etwa $^1/_2$ Stunde stehen und knetet dann in der Hand weiter, während ein dünner Wasserstrahl ununterbrochen auf den Teig fliesst. Auf diese Weise wird die Stärke ausgewaschen; fliesst das Wasser endlich vollkommen klar ab, so ist das Auswaschen beendigt. Man entfernt nun das oberflächlich anhaftende Wasser durch Abtupfen mit einem dünnen Läppchen und wägt den Kleber feucht.

Der Klebergehalt ist sehr bedeutenden Schwankungen unterworfen. Nach Pekar's Untersuchungen an Mehlen aus Weizensorten, welche auf der Pariser Weltausstellung im Jahre 1878 ausgestellt waren, gaben z. B. 100 *g* Mehl aus ungarischem Weizen 22—40 *g* feuchten Klebers, 100 *g* Mehl aus französischem 10—30 *g*. Unter den amerikanischen Mehlen fanden sich solche von ganz abnorm niederem Gehalt, bis zu 1 *g* und noch darunter! Wichtiger als die Menge ist die Beschaffenheit des Klebers. Er muss elastisch, dehnbar wie Gummi elasticum, hell, semmelgelb gefärbt und ohne auffallendem Geruch sein.

Um die Backfähigkeit des Mehles zu bestimmen hat man versucht eigene Apparate — Aleurometer — zu construiren, die aber wohl nie recht in Gebrauch kamen. — Man wird am besten thun sich an die Praxis zu halten und aus dem zu untersuchenden Mehle Brödchen zu machen und zu backen. Man geht natürlich sicherer, wenn man zum Vergleich auch aus notorisch guten Mehlsorten Brode bereitet, nur ist es von Wichtigkeit, sich bezüglich der zur Verwendung gelangenden Materialien an bestimmte Verhältnisse zu halten.

Ein solches Verhältnis wäre z. B. das von U. Kreusler angegebene, wobei 25 *g* Mehl mit 12·5 *g* Wasser, 0·6 *g* Presshefe und 0·3 *g* Kochsalz zusammengeknetet werden.

Kreusler verwendet eigene, aus starkem Messingblech gefertigte Backkapseln, welche aus einem 6 *cm* hohen und 6 *cm* weiten Cylinder mit oben abgeschliffenen Rändern und zwei den Boden und Deckel bildenden abgeschliffenen Scheiben bestehen. Der Teig wird in die Kapsel mit Hilfe eines Pistills eingedrückt und 2 Stunden lang bei 30° C dem Aufgähren überlassen. Dann wird der Deckel aufgelegt, die Kapsel durch Verschnüren mit Draht geschlossen und in einem Oelbade bei 250° C 20 Minuten lang erhitzt.

Kreusler bestimmt auch das Volumen der Brode, indem er eine genügend grosse Schale erst mit kleinen Glasperlen füllt, glatt abstreicht und dann in einen Messcylinder überleert, wodurch zunächst der Rauminhalt der Schale bestimmt wird. Hierauf wird in die Schale wieder eine etwa centimeterhohe Schichte Glasperlen gebracht, das Brödchen sanft eingedrückt, der übrige Raum mit Glasperlen aufgefüllt und wieder glatt abgestrichen. Bringt man die Perlen nun wieder in den Messcylinder, so gibt die Differenz gegen die vorherige Ablesung das Volum des Brödchens.

Wir haben schon oben des Sandes gedacht, der sich manchmal in Mehlen in bedeutenderer Menge findet. Sand, sowie andere das Mehl verunreinigende Mineralsubstanzen lassen sich durch eine Aschen- resp. Wasser- und Aschenbestimmung erkennen.

Es wird angenommen, dass der Aschengehalt von Mehlen mittlerer Qualität bei einem Wassergehalt von circa 13% je nach der Feinheit circa 0·4—0·7% beträgt; die Aschenbestandtheile sind in Salzsäure fast vollkommen löslich. In Salzsäure Unlösliches ist Sand oder irgend ein mineralisches Fälschungsmittel, wie etwa Schwerspath.

Nach neueren Untersuchungen von Vedrödi an ungarischen Weizenmehlen gibt der Aschengehalt auch einen sehr werthvollen Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Feinheit; je höher der Aschengehalt, desto gröber das Mehl.

Vedrödi fand bei folgenden Marken den nebenstehend mitgetheilten Aschengehalt:

Marke	Ascheprocente
Nr 0	0·20—0·34
„ 1	0·35—0·39
„ 2	0·40—0·43
„ 3	0·44—0·52
„ 4	0·53—0·60
„ 5	0·61—0·70
„ 6	0·71—1·16
„ 7	1·17—1·80
„ 8	1·81—3·15

Zur raschen Orientirung eignet sich auch die sogenannte Chloroformprobe. Circa 5 *g* des wohldurchmischten und lufttrockenen Mehles bringt man in einen Reagircylinder (eine grosse, weite Eprouvette), übergiesst mit 20—25 *ccm* Chloroform und schüttelt das Ganze tüchtig durch. Die Mischung hat nun ein milchiges Aussehen, ist aber doch noch so durchscheinend, dass in ihr Substanzen, die schnell zu Boden sinken, zu erkennen sind. Dann gibt man 10—15 Tropfen Wasser hinzu und schüttelt durch einige Minuten gut durch. Bei reinem Mehl, welches specifisch leichter ist als Chloroform, bildet sich nun eine milchige, mehlhaltige Schichte, die sich über der Chloroformschichte ansammelt. Ein Theil der mineralischen Beimengungen sinkt zu Boden, ein anderer haftet noch an den Mehlpartikelchen, wird sich aber bei öfterem Schütteln endlich auch senken. Nun vermischt man 8—10 Tropfen Salzsäure mittelst eines Glasstabes mit der oberen, mehlhaltigen Schichte, welche sich nun in wenigen Augenblicken in eine gelatinöse Masse verwandelt, die mit einem Spatel entfernt werden kann. Der mineralische Bodensatz wird sammt Chloroform am Wasserbade verdunstet und kann dann nach dem Trocknen gewogen werden. Mehr wie 1% Sand wird wohl nie gefunden. Gewöhnlich aber nicht mehr als 0·005 Procente des Mehles.

Sehr zu empfehlen ist eine weitere Untersuchung der mineralischen Bestandtheile mit dem Vergrösserungsglase, aber auch mit freiem Auge kann man sehr leicht erkennen, ob der Bodensatz nur aus Sand oder auch noch aus anderen mineralischen Substanzen besteht.

Auf einen Zusatz von Alaun oder Kupfervitriol (zur Verbesserung verdorbenen Mehles) sei noch aufmerksam gemacht. Ueber Untersuchung auf diese Stoffe siehe weiter unten bei „Brod“.

Fälschungen mit mineralischen, das Gewicht des Mehles vermehrenden Stoffen, dürften jetzt nur noch selten vorkommen; zufällige Verunreinigungen aber, besonders mit weissem Arsenik (Giftmehl = Arsenigsäure-Anhydrid), kommen relativ häufig zur Beobachtung. Ueber Nachweis und Bestimmung der arsenigen Säure sind die einschlägigen analytischen Werke einzusehen.

Eine Verfälschung des Weizenmehles mit fremden, wohlfeileren Mehlsorten kann nur durch eine mikroskopische Untersuchung nachgewiesen werden. Für manche dieser fremden Mehlsorten wie z. B. für Wicken, Buchweizen, Mais, Kartoffel sind die Formen der Stärkemehlkörner schon genügend charakteristisch; für andere aber, wie Roggen, Gerste oder Hafer sind es vorzüglich die Kleienbestandtheile, besonders die Haare, die Kleberzellenschichte etc.

Die Kleienbestandtheile müssen aber abgeschieden, aus einer grösseren Menge des Mehles gesammelt werden, denn es ist davon besonders in weissen Mehlen so wenig vorhanden, dass man mitunter recht viele Präparate durchsehen kann, ohne einen einzigen Kleienbestandtheil zu finden. Zur Abscheidung der Kleie empfiehlt sich das Aufkochen (Verkleistern) von 5, 10 oder mehr Grammen Mehles mit etwa $\frac{1}{2}$ Liter Wasser in einem geräumigen Becherglase oder in einer Porzellanschale und dann ein Verzuckern der Stärkelösung durch weiteres Kochen nach Zusatz von etwa 20 *ccm* concentrirter Salzsäure. — Ist die Verzuckerung vollendet (die Flüssigkeit klar geworden), so lässt man absitzen, hebert die Lösung vom Bodensatz ab und verwendet denselben nun zur mikroskopischen Untersuchung.

Die Kleienpartikelchen bringt man mit etwas verdünnter Kalilauge, oder Kalilauge und Glycerin auf den Objectträger. — Man wende zunächst nur die schwächste Vergrösserung an. Erst zur Erkennung feinerer Details der Structur eines Gewebefragmentes soll die stärkere Vergrösserung herangezogen werden.

Wir besitzen auch mitunter recht gute Atlanten zur mikroskopischen Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel und speciell für Mehl ist der Atlas von Birnbaum sehr zu empfehlen. Doch kann auch der beste Atlas nur dazu dienen, darauf hinzuweisen, worauf der Untersucher besonders zu achten habe, nicht aber dazu, vergleichende Untersuchungen mit bekannten Substanzen — Mehlarten — entbehrlich zu machen.

Dasselbe gilt für die mikroskopische Prüfung auf pflanzliche, mitunter gesundheitsschädliche Verunreinigungen, wie Schmierbrand, welcher sich besonders beim Weizen und Kornrade sowie Mutterkorn, die sich besonders im Roggenmehle finden und darum dort noch weiter besprochen werden sollen.

Aus oben erwähntem Grunde verzichten wir auch auf die Mittheilung mikroskopischer Bilder. Wir empfehlen den Vergleich mit Materialien von bekannter Provenienz und verweisen im Uebrigen auf die zahlreichen Lehr- und Handbücher, sowie Atlanten.

Roggenmehl. Wenn auch für die Untersuchung des Roggenmehles im Allgemeinen dasselbe gilt wie für das Weizenmehl, so sind doch einige Abweichungen hervorzuheben.

Der Kleber des Roggenmehles ist von dem des Weizens verschieden. Beim Auswaschen der Stärke erhält man nur ein kaum zusammenhaltendes Gerinnsel. — Die Kleberuntersuchung unterbleibt daher beim Roggenmehl in der Regel.

Der Aschengehalt des Roggenmehles ist durchschnittlich höher und beträgt im Mittel, bei etwa 13·7% Wassergehalt, 1·44%.

Die wichtigsten Verunreinigungen pflanzlicher Abstammung sind die Kornrade und das Mutterkorn.

Die Kornrade (Agrostemma Githago) lässt sich bei Untersuchung des Mehles unter dem Mikroskope ohne weitere Vorbereitung mit Leichtigkeit an den charakteristischen schlauch-, kolben-, cylinder- oder wurstförmigen Formen erkennen, welche ihr Stärkemehl bildet. — Auch unter den Kleienbestandtheilen sieht man dunkelbraungefärbte Gewebstheile der Kornrade von charakteristischem Bau.

Zum Nachweis des Mutterkornes (Secale cornutum) muss die Kleie aus einer grösseren Menge Mehles nach dem oben angegebenen Verfahren abgeschieden und unter dem Mikroskope untersucht werden. Man sieht dunkelviolett-schwarz gefärbte Gewebspartikel, von charakteristicher Structur.

Die dunkeln Gewebspartikeln der Raden und des Mutterkornes sieht man, falls grössere Mengen vorhanden, im Mehle schon mit freiem Auge oder mit der Lupe, noch deutlicher, wenn man das Mehl in einer weissen Porzellanschale mit etwas Wasser anrührt. Bei bedeutenderen Mengen von Mutterkorn nimmt dieser dünne Teig, wenn man ihn mit etwas verdünnter Salpetersäure verreibt, einen violetten Farbenton an.

Im Allgemeinen muss man aber sagen, dass die zum Nachweis der fremden pflanzlichen Verunreinigungen empfohlenen chemischen Methoden recht unverlässlich sind und zu manchen Irrthümern Veranlassung geben können und in der That schon Veranlassung gegeben haben. — Wir müssen also vor ihnen ausdrücklich warnen und können nur soviel einräumen, dass, wenn man z. B., nach Vogl's Vorschrift, 2 *g* des zu untersuchenden Mehles mit 10 *ccm* eines 5% Salzsäure enthaltenden 70-procentigen Alkohols gelinde erwärmt und schüttelt, und nach dem Absetzen des Mehles eine auffallend

(roth, violettroth, orangegelb) gefärbte Flüssigkeit erhält: der Verdacht gerechtfertigt ist, dass man es mit einem verunreinigtem Mehle zu thun hat, da reines Roggenmehl, selbst dann, wenn es ziemlich viel Kleie enthält, unter solchen Umständen die Flüssigkeit nur gelblich oder bräunlich gelb färbt.

Darauf aber darf man sich nicht einlassen, aus der Nuance einer Färbung eine bestimmte Verunreinigung, z. B. Kornrade oder Mutterkorn mit Sicherheit erkennen zu wollen.

Brod.

Gutes Brod soll gleichmässig aufgegangen, hoch gewölbt sein und unter der Rinde keine grossen Hohlräume zeigen. Die Rinde soll braun, nicht gerissen und nicht verbrannt sein. Beim Anschneiden soll es angenehm riechen, keine bröckliche oder klebrige Krume haben. Die Krume soll gleichmässig porös und so elastisch sein, dass ein Fingerdruck auf dieselbe wieder ausgeglichen wird.

Der Geschmack soll weder sauer noch bitter oder fade sein.

Die Farbe der Krume wechselt, je nach dem Kleiengehalt und je nach der Mehlgattung (Weizen- oder Roggenmehl) oder dem Mehlgemenge, welches zur Verwendung kam, natürlich sehr bedeutend, und man wird diesem Umstand selbstverständlich auch bei der Beurtheilung der übrigen oben erwähnten Eigenschaften Rechnung tragen, also ein Roggenbrod anders beurtheilen als ein Weizenbrod.

Auffallende Färbung soll ein Brod, gleichviel ob aus Weizen- oder Roggenmehl bereitet, jedoch nicht zeigen. Solche auffallende Färbungen kommen jetzt, wo die Mehlfabrikation einen hohen Grad von Vollendung erreicht hat, zwar selten, aber immerhin noch manchmal vor. Besonders ist es die bläuliche oder schwärzlich-blaue Farbe, welche relativ häufig zur Beobachtung kommt. Sie wird von der Kornrade, oder auch von Melampyrum arvense oder von Rhinantusarten verursacht. Eine blutrothe Färbung des Brodes soll von einer Verunreinigung mit den Samen des Ackerklees (Trifolium arvense) herrühren.

In manchen Gegenden, z. B. im steiermärkischen Salzkammergut, wird sehr viel mutterkornhältiges Getreide vermahlen, ja, von der Bevölkerung, wegen der grösseren Ausgibigkeit des Mehles, geradezu bevorzugt. Aus solchem Mehle gebackenes Brod ist fast chokoladefarbig, mit einem Stich ins Violette.

Es ist auffallend, dass man in jener Gegend nichts von Ergotismus hört. Schreiber dieser Zeilen konnte wenigstens darüber nichts in Erfahrung bringen.

Fälschungen des Brodes (eigentlich des Mehles) mit mineralischen Beschwerungsmitteln werden jetzt nur selten beobachtet; hingegen kann es geschehen, dass dem Weizen- oder Roggenmehl wohlfeilere Mehlsorten zugesetzt wurden. Dies geschieht häufig auch ohne betrügerische Absicht. So ist es an vielen Orten gebräuchlich, dem Weizenmehl geriebene Kartoffel zuzusetzen um das rasche Austrocknen des Brodes zu verhindern.

Bei der grossen Unsicherheit des Nachweises fremder Mehlsorten im fertigen Brod, muss man mit dem Ausspruch, dass eine derartige Verfälschung vorliege, überhaupt sehr vorsichtig sein. Es können da Irrthümer vorkommen, welche geeignet sind das Ansehen des Experten zu schädigen, besonders dann, wenn auch noch mit Evidenz nachgewiesen werden kann, dass das angeblich verwendete Fälschungsmittel beträchtlich theuerer zu stehen käme als z. B. unverfälschtes Weizenmehl!

Dass der Nachweis recht schwierig zu erbringen ist, rührt daher, dass die Mehlbestandtheile, besonders die Stärkemehlkörner, beim Gährungs- und Backprocess recht erhebliche Veränderungen erleiden. Man wird noch am besten thun nach charakteristischen Kleienbestandtheilen zu fahnden, auf ähnliche Weise, wie das bei „Mehl" beschrieben wurde.

Wie schon beim Kapitel „Mehl" erwähnt wurde, soll dem Mehle manchmal Alaun zugesetzt werden um verdorbenes zu verbessern, oder auch um das Brod lockerer und voluminöser zu machen. Dem Schreiber dieser Zeilen ist ein solches Brod noch nicht zu Gesichte gekommen und der Chemiker Toth hat unter 50 budapester Broden kein einziges alaunhaltiges gefunden.

Die bekannte Probe mit Campecheholztinctur zum Nachweis von Alaun hat sich nach neueren Versuchen von Toth als nicht verlässlich erwiesen. Man muss die Thonerde in der Asche des Brodes nachweisen. Die Asche des Brodes aus reinem Mehl enthält keine Thonerde. Zweckmässig ist es zunächst einen wässerigen Auszug aus circa 50 *g* Brod zu bereiten und diesen (mit Salzsäure und Chlorbaryum) auf Schwefelsäure zu prüfen. Entsteht kein nennenswerther Niederschlag, oder keine beträchtlichere Trübung, so ist kein Alaun vorhanden und man kann sich weitere Untersuchungen ersparen. Im entgegengesetzten Falle muss aber die Untersuchung der Asche auf Thonerde vorgenommen werden, weil ja die Schwefelsäure auch anderen Ursprung haben kann. Sie kann z. B. auch mit stark gypshaltigem Wasser ins Brod gelangen.

Auch Kupfervitriol soll schon in manchen Broden gefunden worden sein. Auch hier wird der Nachweis von Schwefelsäure im wässerigen Auszug zu verwenden sein. Man kann auch versuchen im wässerigen, oder in einem mit verdünnter Schwefelsäure bereiteten Auszug das Kupfer nachzuweisen.

Von Nowak wurde empfohlen die Brodkrume mit etwas verdünnter Schwefelsäure zu einem Teig zu kneten und in diesen einen blanken Eisennagel zu stecken. Bei Gegenwart von Kupfer überzieht er sich mit einer rothen Schichte von Kupfer. Taucht man ein Stück kupfervitriolhaltigen Brodes zur Hälfte in eine verdünnte Lösung von Ferrocyankalium (1:100), und legt es dann auf eine weisse Untertasse, so sieht man, dass die eingetauchte Hälfte eine blassrosenrothe Färbung angenommen hat.

Auch ein solcher Zusatz von Kupfervitriol dürfte wohl zu den grossen Seltenheiten gehören, da er ebenso zwecklos, wie gefährlich ist, vielleicht gefährlicher für den Fälscher als für die Gesundheit der Consumenten. Dass das zum Beizen des Saatgetreides verwendete Kupfervitriol das Brod kupferhaltig machen kann, wurde zwar behauptet, doch ist das nicht wahrscheinlich.

Wein.

Die Fragen, welche bei der Beurtheilung der Weine in Betracht kommen, können folgende sein:

I. Ist die Zusammensetzung des Weines eine den reinen Naturweinen entsprechende?

II. Welcher Behandlung war der Wein unterworfen?

III. Enthält der Wein Substanzen, welche in Naturweinen nicht vorkommen?

IV. Entspricht der Charakter des Weines dem Charakter jener Weingegend, aus welcher er angeblich stammt?

I. Ist die Zusammensetzung des Weines eine den reinen Naturweinen entsprechende?

Um diese Frage beantworten zu können, ist es nothwendig die Zusammensetzung der Naturweine zu kennen, um die bei der Analyse erhaltenen Daten damit vergleichen zu können.

Wenn auch die Weine nach Jahrgang, Lage der Gärten, Qualität des Bodens und besonders nach der Traubengattung in ihrer Zusammensetzung grosse Verschiedenheiten zeigen, so sind wir doch im Stande für die Hauptbestandtheile gewisse Grenzzahlen aufzustellen, welche einen Schluss gestatten, ob wir es mit einem normalen Wein zu thun haben oder nicht? Aus der Analyse einer grossen Anzahl von Naturweinen lässt sich folgendes ableiten:

1. Der Alkoholgehalt kann in 100 *ccm* Wein zwischen 5—14 *g* betragen. Je grösser der Alkoholgehalt, desto geringer ist im Allgemeinen die Säuremenge, da der Weinstein umso schwerer löslich ist, je mehr Alkohol eine Flüssigkeit enthält.

Der saure Geschmack eines Weines kann für die Abschätzung seines wahren Säuregehaltes nicht immer maassgebend sein, denn auch die anderen Weinbestandtheile, besonders der Alkohol sind darauf von Einfluss.

Von zwei Weinen mit gleichem Säuregehalt wird derjenige weniger sauer schmecken, welcher reicher an Alkohol ist.

2. Der Gehalt an fixen Bestandtheilen — gewöhnlich Extract (Extractgehalt) genannt — beträgt in reinen Naturweinen kaum weniger als 1·6 *g* in 100 *ccm* Wein und sinkt nur ausnahmsweise auf 1·5 *g*. Abweichend hievon hat der landwirtschaftliche Congress (Wien 1890) und der Verein schweizerischer analytischer Chemiker (Luzern 1891) das Minimum für Weisswein mit 1·4, für Rothwein mit 1·5 *g* festgesetzt.

Eine obere Grenze kann für den Extractgehalt, besonders wenn man auch die Süssweine berücksichtigt, kaum festgestellt werden. Man kann nur sagen, dass derselbe bei gewöhnlichen, ausgegohrenen Tischweinen selten mehr als 3 *g* in 100 *ccm* betragen wird. Eine Extractmenge von 1·7 *g* z. B. ist eine für gewöhnliche weisse Wein normale. Für Rothweine, die gewöhnlich extractreicher sind, ist sie schon gering. 1·8—1·9 *g* dürfte aber für gewöhnliche Rothweine schon entsprechen.

3. Extractrest. Wenn man vom zuckerfreien Extract die auf Weinsäure berechneten fixen Säuren abzieht, so beträgt dieser sogenannte Extractrest wenigstens 1·1, bei Subtraction der gesammten Säuremenge, auf Weinsäure berechnet, mindestens 1·0 *g* in 100 *ccm* Wein.

Weine mit geringem Extractrest sind daher zu beanständen. Es muss jedoch bemerkt werden, dass geringere Extractreste bei kranken, besonders essigstichigen und solchen Weinen vorkommen können, die aus von der Peronospera befallenen Trauben gewonnen wurden, doch findet man in der Regel bei diesen letzteren, einen, den normalen übersteigenden Säuregehalt.

4. Die Menge der freien Säuren ist eine sehr wechselnde. Sie wird jedoch, auf 100 *ccm* berechnet, nur in den seltensten Fällen weniger als 0·45 *g* betragen, kann aber in besonders schlechten Jahrgängen auch bis 1·5 *g* und darüber steigen. 0·6—0·7 *g* ist der durchschnittliche normale Gehalt der Weine.

Je höher der Alkoholgehalt, desto geringer ist in der Regel der Gehalt an Gesammtsäure.

5. Flüchtige Säuren (besonders Essigsäure) kommen in allen Weinen vor. Grössere Mengen, 0·2 *g* oder mehr, findet man nur in essigstichigen Weinen. Der Gehalt an Essigsäure ist bei Rothweinen, weil sie längere Zeit auf Trebern gähren, in der Regel höher als bei Weissweinen, macht sich aber bei jenen nicht so unangenehm bemerkbar, weil der Essigsäure-Geschmack vom höheren Gerbsäuregehalt verdeckt wird.

6. Die mittlere Menge des Weinsteins (saures weinsaures Kalium) beträgt 0·2 *g* in 100 *ccm*. Man kann aber auch viel kleinere Werthe bekommen, weil ein Theil dieses schwer löslichen Salzes, besonders bei niedriger Temperatur, aus dem Wein ausgeschieden werden kann und dann auch bei höherer nicht mehr leicht und vollständig in Lösung geht.

Eine geringere Weinsteinmenge berechtigt also noch nicht dazu einen Wein zu beanständen, wohl aber das Fehlen desselben, oder das Herabsinken auf eine ganz unbedeutende Menge. Es ist zu beachten, dass sogenannte Obstweine (Aepfel-, Birnenwein) keinen Weinstein enthalten.

7. Freie Weinsäure findet sich in natürlichen Weinen nur in geringer Menge, 0—0·1 *g* in 100 *ccm*. Nach Nessler und Barth beträgt ihre Menge nie mehr als $^1/_6$, höchstens $^1/_5$ der Gesammtmenge der fixen Säuren.

8. In ganz geringer Menge, circa 0·003 *g* in 100 *ccm*, findet sich auch Citronensäure im Wein.

9. Die Apfelsäure steigt in schlechteren Jahrgängen manchmal auf eine bedeutende Menge. R. Kayser hat 0·272—0·396 *g* in 100 *ccm* gefunden.

10. Bernsteinsäure findet sich, als Nebenproduct der alkoholischen Gährung des Zuckers, in geringen Mengen ebenfalls vor. Sie wird jedoch bei den gewöhnlichen Weinanalysen in der Regel nicht berücksichtigt.

11. Die Menge der mineralischen — (Aschen-) — Bestandtheile pflegt in 100 *ccm* Wein nicht weniger als 0·14 und nicht mehr als 0·35 *g* zu betragen. Der Wiener landw. Congress hat das Minimum auf 0·13 herabgesetzt. Es kann als allgemeine Regel gelten, dass der Aschengehalt ungefähr $^1/_{10}$ der Extractmenge betragen soll. Ein wesentliches Abweichen von diesem Verhältnis macht den Wein verdächtig.

Bezüglich der einzelnen Bestandtheile der Asche lässt sich folgendes anführen:

a) Die Menge der Phosphorsäure pflegt in gewöhnlichen Weinen nicht weniger als 0·002 *g* in 100 *ccm* zu betragen. In Süssweinen ist sie viel grösser, etwa 3mal so gross.

b) Naturweine sollen in 100 *ccm* nicht mehr als 0·092 *g* SO_3 = 0·2 *g* K_2SO_4 enthalten.

Ein höherer Gehalt an Schwefelsäure findet sich in übermässig gegypsten Weinen (s. unten).

c) Weine mit einem höheren Gehalt an Kochsalz als 0·05 *g* in 100 *ccm* sind verdächtig (s. unten „Gallisiren" und Klären des Weines).

12. Der Glyceringehalt der Weine steht in einem gewissen Verhältnis zum Alkoholgehalt. In reinen Naturweinen fallen auf 100 Gewichtstheile Alkohol in der Regel nicht weniger als 7 Gewichtstheile Glycerin. Als Maximum kann man bisher etwa 14 Gewichtstheile Glycerin, als Mittel 9—10 Gewichtstheile auf 100 Gewichtstheile annehmen. Von diesen Verhältnissen können Abweichungen vorkommen. Besonders für die untere Grenze wird behauptet, dass sie bis auf 6 herabgehen kann.

13. Verhältniss zwischen Extract- und Zuckergehalt. In ausgegohrenen nicht süssen Weinen beträgt die Zuckermenge sehr wenig, 0·01 bis 0·1%. Ist die Zuckermenge eine grössere, so muss der Gesammtextractgehalt des Weines auch ein grösserer sein. Die in Punkt 2. erwähnten fixen Bestandtheile müssen zuckerfrei berechnet, d. h. der eventuell erstandene Zuckergehalt muss abgerechnet werden. Ein Wein mit z. B. 1·7 *g* Extract, der aber 0·2 *g* Zucker enthält, hat demnach nur einen (zuckerfreien) Extractgehalt von 1·5 *g*.

14. Verhältniss zwischen Extract und Gerbstoff. Einem grösseren Extractgehalt entspricht ein höherer, einem geringeren ein kleinerer Gerbstoffgehalt. Extractarme Weine mit verhältnismässig hohem Gerbstoffgehalt, erwecken den Verdacht dass sie Tresterweine (petiotisirte Weine) sind (s. unten). Man muss jedoch beachten, dass der Gerbstoffgehalt auch durch Anwendung gerbstoffhältiger Klärmittel vermehrt werden kann.

Der Gerbstoffgehalt weisser Weine schwankt in der Regel zwischen 0·002 und 0·010; derjenige rother zwischen 0·05 und 0·2 *g* in 100 *ccm*; doch kann er bei letzteren auch bedeutend mehr betragen.

15. Verhältniss zwischen Alkohol und Extract. Es lassen sich da wohl keine allgemein giltigen Zahlen angeben, doch lässt sich so viel sagen, dass zwischen diesen beiden Bestandtheilen ein wahrscheinliches, durch die bekannten Weinanalysen sich rechtfertigendes Verhältnis bestehen muss. Man kann in einem Wein nicht das überhaupt zulässige Minimum an Extract, gleichzeitig aber einen höchstmöglichen Alkoholgehalt finden, ohne einen solchen Wein für einen im höchsten Grade verdächtigen zu declariren.

16. Polarisation. Nicht süsse, ausgegohrene Naturweine werden kaum eine grössere Ablenkung als + 0·3 Wild zeigen.

Nicht vergohrenen Zucker enthaltende Weine zeigen übrigens in der Regel Linksdrehung.

17. Salpetersäure. Wenn in einem Weine Salpetersäure nachgewiesen werden kann, so ist er der Verfälschung mit Wasser verdächtig, vorausgesetzt, dass auch die anderen Untersuchungsdaten für eine solche Verfälschung sprechen.

Wenn auch im Naturwein keine Salpetersäure (in Form von Nitraten häufiger Bestandtheil unreinen Wassers) vorkommt, so können geringe Mengen schon beim Reinigen der Fässer mit salpetersäurehältigem Wasser hineingelangen.

Es ist zu bemerken, dass die Krankheiten des Weines sowohl die Zusammensetzung als auch das Aussehen, den Geruch und Geschmack wesentlich beeinflussen können. Der Wein kann, schwärzlich oder braun gefärbt, trübe, schleimig, bitter, sauer oder kratzend werden; der Farbstoff kann ausgeschieden sein, ohne dass wir darum noch das Recht hätten, den Wein für gefälscht zu erklären.

II. Welcher Behandlung war der Wein unterworfen?

Um diese Frage beantworten zu können, ist es nothwendig jene zum Theil verwerflichen Manipulationen zu kennen, welche bei der Weinbereitung gebräuchlich sind, und die Veränderungen, welche dieselben in den Weinen bewirken.

Diese Manipulationen lassen sich etwa in folgende Kategorien bringen:

a) Verfahren, welche zum Zweck haben die Qualität des Weines zu verbessern, ohne dessen Menge bedeutend zu vermehren:

Das Entsäuern, Alkoholisiren, Scheelisiren, Gypsen.

b) Verfahren bei denen die Menge des Weines bedeutend vermehrt wird. Das Gallisiren und Petiotisiren.

c) Verfahren, welche den Zweck haben den Wein zu klären und zu conserviren.

a) Verfahren, welche zum Zweck haben die Qualität des Weines zu verbessern ohne dessen Menge bedeutend zu vermehren.

1. Das Entsäuern. Bei diesem Verfahren wird ein Theil des übermässigen Säuregehaltes mit Hilfe von Calcium-, Kalium- oder seltener Natriumcarbonat, oder auch mit neutralem Kaliumtartrat abgestumpft. Hiedurch wird die Menge der Asche (der Mineralbestandtheile) manchmal beträchtlich vermehrt, weil gerade in schlechten Jahrgängen, wenn der Säuregehalt abnorm hoch ist, diese Säure zum grössten Theil aus Apfelsäure besteht, deren Calcium- oder Alkalisalze als ziemlich leicht löslich im Weine gelöst bleiben, nicht aber ausfallen, wie dies bei den Salzen der Weinsäure der Fall ist.

Das Entsäuern wird ebenso beim Most wie beim fertigen Wein vorgenommen.

2. Das Scheelisiren. Bei diesem Verfahren wird dem Wein Glycerin zugesetzt. Man findet daher bei so behandelten Weinen häufig einen die normale Menge übersteigenden Glyceringehalt und ein abnormes Verhältnis zwischen Alkohol und Glycerin.

3. Alkoholisiren. Geringeren Weinen setzt man häufig einige Procente Alkohol zu, um sie stärker zu machen und vor dem Verderben zu bewahren.

Manchmal versetzt man auch schon den Most mit Alkohol um einen Theil des Zuckers unvergohren zu erhalten. Uebersteigt nämlich der Alkoholgehalt eine gewisse Grenze — etwa 17—18 Vol. %, — so sistirt dies die Gährung.

Fast alle südlichen sogenannten Liqueurweine, wie z. B. Portwein, Sherry, Marsala, Malaga etc., welche noch einen verhältnismässig hohen Zuckergehalt aufweisen, werden mit bedeutenden Mengen Alkohols versetzt.

Bei solchen Weinen findet man das Alkohol-Glycerinverhältnis alterirt, indem natürlich verhältnismässig zu wenig Glycerin gefunden werden muss.

Dass ein derartig starkes Alkoholisiren stattgefunden hat, lässt sich auch durch Zurückrechnen auf den Most constatiren. Man verdoppelt den in Gewichtsprocenten ausgedrückten Alkoholgehalt und addirt den Extractgehalt des Weines. Man erhält so häufig eine so hohe Mostconcentration, wie sie unter gewöhnlichen Verhältnissen nur selten oder gar nicht vorkommt. Ein Most, welcher 26—28 % fixe Bestandtheile (Saccharometergrade) enthält, ist schon ein sehr guter, hoch concentrirter, wie er gewöhnlich schon seltener

vorkommt. Findet man also in einem Wein z. B. 15 Gewichtsprocente Alkohol und 5 Procente Extract, so würde das einer Most-Concentration von $2 \times 15 + 5 = 35$ entsprechen, was für einen normalen Most entschieden viel zu hoch wäre.

Die oben erwähnten, sowie auch noch andere Liqueurweine machen übrigens ebensowenig wie z. B. die Champagnerweine darauf Anspruch, echte, unveränderte Naturweine zu sein. Es sind Getränke, deren Bereitungsweise resp. Natur bekannt ist, sie können daher wegen einer, von Naturweinen in früher erwähntem Sinne abweichenden Zusammensetzung, nicht beanständet werden.

4. Das Gypsen. In südlichen Ländern, besonders in Südfrankreich und Italien, werden die Weine mit Gyps versetzt (gewöhnlich werden schon die Trauben damit bestreut) um ihnen einen erhöhten Glanz zu geben und um sie haltbarer zu machen. Durch das Gypsen wird eine tiefer gehende Veränderung des Weines bewirkt, indem das schwefelsaure Calcium sich mit dem sauren weinsauren Kalium — dem Weinstein — zu saurem Kaliumsulfat und Calciumtartrat umsetzt. Das saure Kaliumsulfat bildet das Conservirungsmittel, da es ähnlich, wenn auch viel schwächer, wie freie Schwefelsäure wirkt.

Vom hygienischen Standpunkt sind diese Weine sehr bedenklich. Ueber die höchste noch zulässige Menge von Schwefelsäure s. oben.

b) Verfahren, bei denen die Menge des Weines bedeutend vermehrt wird.

1. Das Gallisiren. Bei diesem von Gall angegebenen Verfahren der Mostverbesserung wird der zu viel Säure und zu wenig Zucker enthaltende Most soweit mit Wasser verdünnt, dass der Säuregehalt ein normaler wird. Dadurch wird der Zuckergehalt natürlich noch weiter verringert und muss daher durch Zuckerzusatz auf die normale Höhe gebracht werden.

Durch den unter allen Umständen beträchtlichen Wasserzusatz werden auch die Mineralbestandtheile sowie der Extractgehalt überhaupt vermindert. Die Weine werden also leer sein. Der Glyceringehalt resp. das Alkohol-Glycerinverhältnis wird keine Alteration zeigen, weil das Glycerin ja erst bei der Gährung des Zuckers entsteht. Dies wird aber natürlich nur dann der Fall sein, wenn ein Theil des Zuckers nicht durch Alkohol ersetzt wird, was auch häufig geschieht.

Das Verdünnen mit Wasser wird manchmal so weit getrieben, dass der Säuregehalt sogar ein zu geringer wird. Solche Fehler werden dann oft durch Zusatz von Weinsäure oder Citronensäure (letztere im Tamarindenextract vorhanden) corrigirt. Das Tamarindenextract dient nicht nur als Mittel die Säure, sondern auch das fehlenden Extract zu vermehren und wird in südlichen Ländern, besonders in Italien, sehr häufig verwendet.

Zur Vermehrung des Extractes dienen auch Gummi und Dextrin, zur Vermehrung der Aschenbestandtheile manchmal Kochsalz (s. oben.)

Dass gallisirte Weine auch die Verunreinigungen des zur Verdünnung verwendeten Wassers (z. B. Salpetersäure oder richtiger Nitrate) enthalten werden, ist selbstverständlich.

2. Das Petiotisiren. Extrahirt man die Trester mit Zuckerwasser, indem man es auf ihnen eine Zeit gähren lässt, so erhält man die nach ihrem Erfinder Petiot benannten petiotisirten Weine. Auch durch einfaches Aufgiessen von Wasser erhält man solche — freilich minderwerthige — Tresterweine. Manchmal verwendet man zur Extraction der Trester auch alkoholhaltiges Zuckerwasser.

Da diese Producte in ihrer Zusammensetzung den gallisirten Weinen sehr nahe stehen, so gilt für sie im Grossen und Ganzen das für jene Mitgetheilte. In mancher Beziehung unterscheiden sie sich aber von den gallisirten Weinen. So ist z. B. der Gerbstoffgehalt der Tresterweine, wegen des langen Lagerns auf den Trestern, in der Regel ein höherer (auch ein höherer als bei den Naturweinen, wie schon oben angegeben). Der Extract-, Aschen- und Phosphorsäuregehalt ist ein geringerer, der Säuregehalt häufig ein höherer als bei Naturweinen.

c) Verfahren, welche den Zweck haben den Wein zu klären, und zu conserviren.

1. Das Klären der Weine. Zum Klären verwendet man unter anderm die Hausenblase, die Gelatine, das Eiereiweiss mit oder ohne Tanninzusatz, seltener die erdigen Klärmittel wie spanische Erde oder Kaolin.

Werden diese Klärmittel rationell angewendet, so bleibt von ihnen kaum etwas oder nur sehr wenig im Weine zurück.

Zum Zwecke ihrer Conservirung wird der Hausenblase manchmal Kochsalz zugesetzt. Ein kochsalzhaltiges Klärmittel kann also den Kochsalzgehalt eines Weines erhöhen.

2. Das Filtriren. Zum Filtriren der Weine werden verschiedene Apparate resp. Filtrirmaterialien verwendet, Leinwand- oder Flanellsäcke, Papiermasse etc. Manchmal setzt man dem Wein vor dem Filtriren etwas Holzkohle zu. Ist diese nicht rein, so können die in ihr befindlichen Salze Säure neutralisiren und dadurch den Säuregehalt des Weines herabsetzen. Durch dieselbe Ursache kann auch der Aschengehalt des Weines vermehrt werden.

3. Das Schwefeln. Das Einbrennen der Fässer mit Schwefel, also das Desinficiren mit schwefliger Säure, ist ein, wenigstens vorläufig, in der Kellerwirthschaft kaum entbehrliches Verfahren. Sehr oft ist das Behandeln mit schwefliger Säure auch das einzige Mittel kranke Weine genussfähig zu machen. Hält sich das Schwefeln innerhalb gewisser vernünftiger Grenzen, so wird es auch vom sanitären Standpunkt kaum zu Bedenken Anlass geben, besonders seitdem man nach den neueren Untersuchungen von C. Schmitt weiss, dass die schweflige Säure sich im Weine recht bald in eine unschädliche Verbindung (angeblich aldehydschweflige Säure) verwandelt.

Auch bisher war es weniger die Verwendung der schwefligen Säure bei der eigentlichen Weinbereitung, welche zu Beschwerden Anlass gab, als die Verwendung durch den Wirth beim Ausschank der Weine. Um nämlich zu verhüten, dass der Wein während des Ausschenkens im Fass verderbe, wird derselbe manchmal wiederholt geschwefelt, indem man im Fasse, wenn es nicht mehr voll ist, Schwefelschnitten verbrennt.

Je schwächer der Absatz, desto häufiger wird zu einem solchen Einbrennen geschritten und nichts ist natürlicher, als dass ein so stark und überdies unmittelbar vor dem Consum geschwefelter Wein ganz erhebliche Störungen der Gesundheit, namentlich heftige Kopfschmerzen bewirken kann. Die schädlichen Wirkungen des Schwefelns werden natürlich noch in erhöhtem Maasse zur Geltung kommen, wenn arsenhaltiger Schwefel zur Verwendung gelangt.

Ueber die noch als zulässig zu betrachtende Menge schwefliger Säure (SO_2) ist bisher noch nirgends eine Einigung erzielt worden. Nach einem Gutachten der medicinischen Facultät in Wien soll ein Wein nicht mehr als 8 *mg* im Liter enthalten. Pfeifer glaubt, dass man noch 20 *mg*, der ungarische Sanitätsrath aber, dass man noch 30 *mg* gestatten kann. Der Wiener landwirthschaftliche Congress (1890) glaubte 40 *mg* empfehlen zu können und auf einer Versammlung der bayerischen analytischen Chemiker sind sogar 80 *mg* erwähnt worden.

Die von Pfeifer angegebene Zahl (20 *mg*) dürfte jene sein, an die man sich noch am ehesten halten könnte. Sie gestattet auch noch ein wiederholtes Schwefeln des Weines, beschränkt also eine rationelle Kellerbehandlung der Weine nicht und dürfte auch den hygienischen Anforderungen entsprechen.

Es kann sich das aber nur auf freie schweflige Säure beziehen; in gebundener Form — als aldehydschweflige Säure — kann der Wein wohl bedeutend mehr enthalten, da diese Verbindung nach den bisherigen ziemlich zahlreichen Versuchen unschädlich ist. Andererseits würden 20 *mg* gesammt-

schwefliger Säure (freie und gebundene) manchmal nicht genügen, da z. B. nach neueren Versuchen von L. KRAMSZKY 141—157 *mg* SO_2 in den Liter Wein gelangen können, wenn man in einem Fass so lange Schwefel brennt, bis er verlöscht.

Freilich ist das schon ein übermässiges Schwefeln, doch darf man andererseits auch nicht vergessen, dass es bei gewissen Weinkrankheiten, oder zur Verhütung solcher, nothwendig werden kann den Wein wiederholt stark zu schwefeln oder in frisch geschwefelte Fässer abzulassen.

4. Salicylsäure. Dieses Conservirungsmittel soll im Wein nicht vorhanden sein.

5. Das Pasteurisiren. Dieses Verfahren besteht darin den Wein, zum Zwecke der Conservirung, oder um ein Fortschreiten gewisser, durch Spaltpilze verursachter Weinkrankheiten zu verhindern, unter Luftabschluss auf circa 60° C zu erwärmen.

Werden nicht ganz fertige, nicht ganz „flaschenreife“ Weine pasteurisirt, so können sich Niederschläge bilden. Geschieht das Erwärmen in Flaschen, so können diese Niederschläge nicht mehr entfernt werden und der Wein erhält ein ungefälliges Aussehen, oder wird beim Aufrütteln trübe.

III. Enthält der Wein Substanzen, welche in Naturweinen nicht vorkommen oder gesundheitsschädlich sind?

Blei-, Kupfer- und Zinkspuren können von Geräthen, die in der Kellerwirthschaft Verwendung finden, herrühren.

In früheren Zeiten soll es vorgekommen sein, dass dem Wein Bleizucker zugesetzt wurde. Jetzt hätte ein solcher Zusatz keinen Sinn und wird wohl kaum mehr vorkommen. Findet man in einem Wein bedeutendere Spuren von Blei, so rühren sie in der Regel von den Schrotkörnern her, die häufig zur Reinigung der Flaschen verwendet werden. Solche Schrotkörner bleiben manchmal in den Flaschen zurück und werden vom Weine theilweise gelöst.

Kupfer findet sich manchmal auch in Weinen aus Trauben, welche gegen die Peronospora mit Kupferlösungen behandelt wurden. Spuren von Arsen können sowohl von den früher erwähnten Schrotkörnern, als auch von arsenhaltigem Schwefel, endlich auch von unreiner Schwefelsäure herrühren, wenn man letztere, wie das hie und da geschieht, zur Reinigung der Fässer verwendet. Alaun kann als Bestandtheil gewisser Geheimmittel (Klärmittel) in den Wein gelangen.

Schwefelwasserstoff kann von längerem Lagern auf in Zersetzung begriffener Hefe oder auch daher rühren, dass beim Schwefeln der Fässer geschmolzener Schwefel abtropft und durch Wasserstoff, welcher bei gewissen Spaltpilzgährungen entsteht, theilweise in Schwefelwasserstoff verwandelt wird.

Das Saccharin (oder Dulcin?) wird dem Weine manchmal zugesetzt um einen z. B. mit Wasser verdünnten Wein vollmundiger zu machen.

Fremde Farbstoffe — Theerfarbstoffe — werden gewöhnlich zum Aufbessern der Farbe des Weines verwendet, wozu eine ganz geringe Menge genügt. Es wird wohl kaum vorkommen, dass aus einem Weisswein mit Hilfe solcher fremder Farbstoffe ein rother gemacht wird.

Findet man in einem Weine Rohrzucker, so ist derselbe zugesetzt worden, da Rohrzucker in Naturweinen bisher nicht gefunden wurde.

Wurde dem Wein (oder dem Most, aus welchem er entstanden ist) unreiner Kartoffelzucker zugesetzt, so findet man in dem Wein gewisse unvergährbare, das polarisirte Licht nach rechts ablenkende Bestandtheile, die man auch mit dem Namen „Amylin“ bezeichnet. Das Amylin soll gesundheitsschädlich sein.

Ueber schweflige Säure, Salicylsäure, Salpetersäure, Gummi und Dextrin s. oben.

IV. Entspricht der Charakter des Weines dem Charakter jener Weingegend, aus welcher er angeblich stammen soll?

Diese Frage kann nur mit äusserster Vorsicht, oft auch gar nicht beantwortet werden. Man kann sie nicht beantworten, wenn die betreffende Weingegend keinen bestimmten Charakter hat, oder wenn dort so vielerlei Weine vorkommen, dass von einem einheitlichen Charakter nicht die Rede sein kann.

Bei Entscheidung derartiger Fragen wird der Experte trachten in den Besitz aller jener Daten zu gelangen, welche zur Bildung einer bestimmten Ansicht nothwendig sind. Er wird die gesammte oenologische Literatur berücksichtigen und eigene sowie fremde Erfahrungen zu Rathe ziehen, welche sich auf den Charakter der einzelnen Weingegenden und auf die bei einzelnen Jahrgängen beobachteten Abweichungen beziehen.

Untersuchungsmethoden.

Alkohol. Man destillirt 100 *ccm* Wein bis auf $^1/_3$ ab. Das Destillat wird mit destillirtem Wasser auf 100 *ccm* aufgefüllt und dann entweder das specifische Gewicht (im Pyknometer oder mit der Westphal'schen Waage) bestimmt und der diesem entsprechende Alkoholgehalt aus folgender Tabelle abgelesen, oder ein Alkoholometer verwendet, an dem der Alkoholgehalt direct abgelesen werden kann.

Spec. Gewicht bei 15·5° C.	Gewichtsprocente absoluten Alkohols	Volumproc. absoluten Alkohols	Spec. Gewicht bei 15·5° C.	Gewichtsprocente absoluten Alkohols	Volumproc. absoluten Alhohols
1,0000	**0,00**	**0,00**	**0,9969**	**1,75**	**2,20**
0,9999	0,05	0,07	8	1,81	2,27
8	0,11	0,13	7	1,87	2,35
7	0,16	0,20	6	1,94	2,43
6	0,21	0,26	5	2,00	2,51
5	0,26	0,33	4	2,06	2,58
4	0,32	0,40	3	2,11	2,62
3	0,37	0,46	2	2,17	2,72
2	0,42	0,53	1	2,22	2,79
1	0,47	0,60	0	2,28	2,86
0	0,53	0,66			
0,9989	**0,58**	**0,73**	**0,9959**	**2,33**	**2,93**
8	0,63	0,79	8	2,39	3,00
7	0,68	0,86	7	2,44	3,07
6	0,74	0,93	6	2,50	3,14
5	0,79	0,99	5	2,56	3,21
4	0,84	1,06	4	2,61	3,28
3	0,89	1,13	3	2,67	3,35
2	0,95	1,19	2	2,72	3,42
1	1,00	1,26	1	2,78	3,49
0	1,06	1,34	0	2,83	3,55
0,9979	**1,12**	**1,42**	**0,9949**	**2,89**	**3,62**
8	1,19	1,49	8	2,94	3,69
7	1,25	1,57	7	3,00	3,76
6	1,31	1,65	6	3,06	3,83
5	1,37	1,73	5	3,12	3,90
4	1,44	1,81	4	3,18	3,98
3	1,50	1,88	3	3,24	4,05
2	1,56	1,96	2	3,29	4,12
1	1,62	2,04	1	3,35	4,20
0	1,69	2,12	0	3,41	4,27

Spec. Gewicht bei 15·5° C.	Gewichtsprocente absoluten Alkohols	Volumproc. absoluten Alkohols	Spec. Gewicht bei 15·5° C.	Gewichtsprocente absoluten Alkohols	Volumproc absoluten Alkohols
0,9939	**3,47**	**4,34**	**0,9879**	**7,33**	**9,13**
8	3,53	4,42	8	7,40	9,21
7	3,59	4,49	7	7,47	9,29
6	3,65	4,56	6	7,53	9,37
5	3,71	4,63	5	7,60	9,45
4	3,76	4,71	4	7,67	9,54
3	3,82	4,78	3	7,73	9,62
2	3,88	4,85	2	7,80	9,70
1	3,94	4,93	1	7,87	9,78
0	4,00	5,00	0	7,93	9,86
0,9929	**4,06**	**5,08**	**0,9869**	**8,00**	**9,95**
8	4,12	5,16	8	8,07	10,03
7	4,19	5,24	7	8,14	10,12
6	4,25	5,32	6	8,21	10,21
5	4,31	5,39	5	8,29	10 30
4	4,37	5,47	4	8,36	10,38
3	4,44	5.55	3	8,43	10,47
2	4,50	5,63	2	8,50	10,56
1	4,56	5,71	1	8,57	10,65
0	4,62	5,78	0	8,64	10,73
0,9919	**4.69**	**5,86**	**0.9859**	**8,71**	**10,82**
8	4,75	5,94	8	8,79	10,91
7	4,81	6,02	7	8,86	11,00
6	4,87	6,10	6	8,93	11,08
5	4,94	6,17	5	9,00	11,17
4	5,00	6,24	4	9,07	11,26
3	5,06	6,32	3	9,14	11,35
2	5,12	6,40	2	9,21	11,44
1	5,19	6,48	1	9,29	11,52
0	5,25	6,55	0	9,36	11,61
0,9909	**5,31**	**6,63**	**0,9849**	**9,43**	**11,70**
8	5,37	6,71	8	9,50	11,79
7	5,44	6,78	7	9.57	11,87
6	5,50	6,86	6	9,64	11,96
5	5,56	6,94	5	9,71	12.05
4	5,62	7,01	4	9,79	12,13
3	5,69	7,09	3	9,86	12,22
2	5,75	7,17	2	9,93	12.31
1	5,81	7,25	1	10,00	12,40
0	5,87	7,32	0	10,08	12,49
0,9899	**5,94**	**7,40**	**0,9839**	**10,15**	**12,58**
8	6,00	7,48	8	10,23	12,68
7	6,07	7,57	7	10,31	12,77
6	6,13	7,66	6	10,38	12,87
5	6,19	7,74	5	10,46	12,96
4	6,25	7,83	4	10,54	13,05
3	6,32	7 92	3	10,62	13.15
2	6,39	8,01	2	10,69	13,24
1	6,47	8,10	1	10,77	13,34
0	6,55	8,18	0	10,85	13,43
0,9889	**6,64**	**8,27**	**0,9829**	**10,92**	**13.52**
8	6,71	8,36	8	11,00	13,62
7	6,78	8,45	7	11,08	13,71
6	6,86	8,54	6	11,15	13,81
5	6,93	8,63	5	11.23	13,90
4	7,00	8,72	4	11.31	13.99
3	7,07	8,80	3	11,38	14,09
2	7,13	8,88	2	11,46	14,18
1	7,20	8,96	1	11,54	14,27
0	7,27	9,04	0	11,62	14,37

Spec. Gewicht bei 15·5° C.	Gewichtsprocente absoluten Alkohols	Volumproc. absoluten Alkohols	Spec. Gewicht bei 15·5° C.	Gewichtsprocente absoluten Alkohols	Volumproc. absoluten Alkohols
0,9819	**11,69**	**14,46**	**0,9759**	**16,54**	**20,33**
8	11,77	14,56	8	16,62	20.43
7	11,85	14,65	7	16,69	20.52
6	11,92	14,74	6	16,77	20,61
5	12,00	14,84	5	16,85	20,71
4	12,08	14,93	4	16,92	20,80
3	12,15	15,02	3	17,00	20,89
2	12,23	15,12	2	17,08	20,99
1	12,31	15,21	1	17,17	21,09
0	12,38	15,30	0	17,25	21,19
0,9809	**12,46**	**15,40**	**0,9749**	**17,33**	**21,29**
8	12,54	15,49	8	17,42	21,39
7	12,62	15,58	7	17,50	21,49
6	12,69	15,68	6	17,58	21,59
5	12,77	15,77	5	17,67	21,69
4	12,85	15,86	4	17,75	21,79
3	12,92	15,96	3	17,83	21,89
2	13,00	16,05	2	17,92	21,99
1	13,08	16,15	1	18,00	22,09
0	13,15	16,24	0	18,08	22,18
0,9799	**13,23**	**16,33**	**0,9739**	**18,15**	**22,27**
8	13,31	16,43	8	18.23	22,36
7	13,38	16,52	7	18,31	22,46
6	13,46	16,61	6	18,38	22,55
5	13,54	16,70	5	18,46	22,64
4	13,62	16,80	4	18,54	22,73
3	13,69	16,89	3	18,62	22,82
2	13,77	16,98	2	18,69	22,92
1	13.85	17,08	1	18,77	23,01
0	13,92	17,17	0	18,85	23,10
0,9789	**14,00**	**17.26**	**0,9729**	**18,92**	**23,19**
8	14,09	17,37	8	19,00	23,28
7	14,18	17,48	7	19,08	23,38
6	14,27	17,59	6	19,17	23,48
5	14,36	17,70	5	19,25	23,58
4	14,45	17,81	4	19,33	23,68
3	14,55	17,92	3	19,42	23,78
2	14,64	18,03	2	19,50	23,88
1	14,73	18,14	1	19,58	23,98
0	14,82	18,25	0	19,67	24,08
0,9779	**14,91**	**18,36**	**0,9719**	**19,75**	**24,18**
8	15,00	18,48	8	19,83	24 28
7	15,08	18,58	7	19,92	24,38
6	15,17	18,68	6	20,00	24,48
5	15,25	18,78	5	20,08	24,58
4	15,33	18,88	4	20,17	24,68
3	15,42	18,98	3	20,25	24,78
2	15,50	19,08	2	20,33	24.88
1	15,58	19,18	1	20,42	24,98
0	15,67	19,28	0	20,50	25,08
0,9769	**15,75**	**19,39**	**0,9709**	**20.58**	**25,17**
8	15,83	19,49	8	20,67	25,27
7	15,92	19,59	7	20,75	25,37
6	16,00	19,68	6	20,83	25,47
5	16,08	19,78	5	20,92	25,57
4	16,15	19,87	4	21,00	25,67
3	16,23	19,96	3	21,08	25,76
2	16,31	20,06	2	21,15	25,86
1	16,38	20,15	1	21,23	25,95
0	16,46	20,24	0	21,31	26,04

Spec. Gewicht bei 15·5° C.	Gewichtsprocente absoluten Alkohols	Volumproc. absoluten Alkohols	Spec. Gewicht bei 15·5° C.	Gewichtsprocente absoluten Alkohols	Volumproc. absoluten Alkohols
0,9699	**21,38**	**26,13**	4	23,31	28,41
8	21,46	26,22	3	23,38	28,50
7	21,54	26,31	2	23,46	28,59
6	21,62	26,40	1	23,54	28,68
5	21,69	26,49	0	23,62	28,77
4	21,77	26,58			
3	21,85	26,67	**0,9669**	**23,69**	**28,86**
2	21,92	26,77	8	23,77	28,95
1	22,00	26,86	7	23,85	29,04
0	22,08	26,95	6	23,92	29,13
			5	24,00	29,22
0,9689	**22,15**	**27,04**	4	24,08	29,31
8	22,23	27,13	3	24,15	29,40
7	22,31	27,22	2	24,23	29,49
6	22,38	27,31	1	24,31	29,58
5	22,46	27,40	0	24,38	29,67
4	22,54	27,49			
3	22,62	27,59	**0,9659**	**24,46**	**29,76**
2	22,69	27,68	8	24,54	29,86
1	22,77	27,77	7	24,62	29,95
0	22,85	27,86	6	24,69	30,04
			5	24,77	30,13
0,9679	**22,92**	**27,95**	4	24,85	30.22
8	23,00	28,04	3	24,92	30,31
7	23,08	28,13	2	25,00	30,40
6	23,15	28,22			
5	23,23	28,31			

Zur Bestimmung des Alkohols sind übrigens verschiedene, handliche Apparate z. B. der von SALLERON und von MALLIGAND in Verwendung, denen genaue Gebrauchsanweisungen beigegeben sind. Der beliebte Apparat von MALLIGAND beruht auf dem Principe der verschiedenen Siedetemperatur der Flüssigkeiten von verschiedenem Alkoholgehalt und gibt bei gewöhnlichen, nicht sehr extractreichen Weinen, ganz gute Resultate, vorausgesetzt, dass der Nullpunkt der Skala, welcher dem nach wechselndem Barometerstand verschiedenen Siedepunkte des Wassers entspricht, jedesmal eingestellt wird.

Extract. Der Extractgehalt von Weinen, welche in 100 *ccm* nicht mehr als 3 *g* enthalten, wird in folgender Weise bestimmt: 50 *ccm* ungefähr 15 C gradigen Weines werden in einer flachen Platinschale von 85 *mm* Durchmesser, 20 *mm* Höhe und etwa 75 *ccm* Rauminhalt am Wasserbade zur Sirupconsistenz eingedampft, der Rückstand wird $2^1/_2$ Stunden im Wassertrockenschranke getrocknet, dann in den Exsiccator gebracht und nach dem Auskühlen gewogen.

Weine mit höherem Extractgehalt als 3 *g* in 100 *ccm* werden mit gemessenen Mengen Wassers soweit verdünnt, dass der Extractgehalt nicht mehr als etwa 3 *g* in 100 *ccm* betragen soll (durch einen Vorversuch zu bestimmen). Der so verdünnte Wein wird dann wie oben behandelt und die Verdünnung in Rechnung gebracht.

Man kann das Extract auch mit Hilfe eines Saccharometers im entgeisteten und mit destillirtem Wasser auf das ursprüngliche Volum gebrachten Weine bestimmen. Die Differenzen zwischen den beiden Methoden fallen bei Naturweinen nicht gross aus. Stark mit Glycerin versetzte Weine aber zeigen ein abweichendes Verhalten, indem der mit dem Saccharometer bestimmte Extractgehalt um circa 0·2% niedriger ist.

Gesammtsäure. Sie wird in dem durch Schütteln von Kohlensäure befreiten Weine durch Titriren von 10—20 *ccm* desselben mit $^1/_{10}$ Normal-

alkalilauge bestimmt. Als Indicator verwendet man empfindliches violettes Lackmuspapier. Die Gesammtsäure wird auf Weinsäure berechnet.

Flüchtige Säuren. 50 *ccm* Wein werden bis auf etwa 10 *ccm* abdestillirt. Der Rückstand wird nach dem Auskühlen mit 50 *ccm* destillirten Wasser versetzt und wieder abdestillirt. Dieses Verfahren wird so lange wiederholt, bis die Menge der Destillate zusammen 200 *ccm* beträgt. Das Destillat wird nun mit $^1/_{10}$ Normallauge titrirt und das Resultat auf Essigsäure berechnet.

Weinstein. 50 *ccm* Wein werden mit reinem Quarzsand bis zur Sirupconsistenz abgedampft. Zum Rückstand gibt man nach dem Erkalten unter fortwährendem Umrühren etwa 70 *ccm* 96%-igen Alkohols und lässt bei niedriger Temperatur 12 Stunden lang stehen. Dann wird filtrirt und der Rückstand mit Alkohol so lange gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirt. Hierauf wird das Filter mit dem Rückstand in eine Porzellanschale gebracht, mit heissem Wasser übergossen und die Flüssigkeit durch ein reines Filter filtrirt. Das Auswaschen mit warmem Wasser wird so lange wiederholt, bis das Filtrat nicht mehr sauer ist. Die gesammelten Filtrate werden dann mit $^1/_{10}$ Normallauge titrirt und das Resultat auf Weinstein (saures weinsaures Kalium) berechnet.

Das Verfahren beruht auf der Unlöslichkeit des Weinsteins in starkem Alkohol, wodurch er von den anderen Säuren des Weines getrennt werden kann. Ist diese Trennung auf die oben beschriebene Weise erfolgt, so kann dann der Weinstein in heissem Wasser gelöst und in dieser Lösung titrirt werden.

Freie Weinsäure. Die vom ausgeschiedenen Weinstein abfiltrirte alkoholische Flüssigkeit wird in 2 gleiche Theile getheilt. Der eine Theil wird mit $^1/_{10}$ Normalkalilauge genau neutralisirt und dann mit dem anderen Theil wieder vereinigt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wird der Rückstand in einer Porzellanschale gewaschen, mit Quarzsand bis zur Sirupconsistenz eingedampft, worauf man dann genau so verfährt, wie bei der Bestimmung des Weinsteins.

Bei diesem Verfahren wird die freie Weinsäure in Weinstein verwandelt. Das endliche Resultat, welches die neuentstandene Weinsteinmenge gibt, muss daher auf freie Weinsäure umgerechnet werden. Ein Molecül Weinstein 188 = ein Molecül freie Weinsäure 150.

Die etwas umständlichere und nur selten nöthige Bestimmung der Citronen- und Aepfelsäure ist in einschlägigen Handbüchern z. B. in BORGMANN's Anleitung zur chemischen Analyse des Weines p. 44—46 einzusehen.

Zucker. Zur Bestimmung des Zuckers kann nur ein Wein verwendet werden, welcher nicht mehr als 1% Zucker enthält. Es ist daher eine vorläufige approximative Bestimmung nothwendig.

100 *ccm* Wein werden mit Normalnatronlauge sehr genau neutralisirt und dann zur Verjagung des Alkohols bis auf ein Drittel eingedampft. Nach dem Auskühlen versetzt man unter fortwährendem Umrühren so lange mit kleinen Mengen Bleiessig, bis der Wein ganz farblos wird. Hierauf wird filtrirt, der Niederschlag erst durch Decantation, dann am Filter ausgewaschen.

Das im Filtrat gebliebene Blei wird mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natrium ausgefällt. Der Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen und das Filtrat auf 100 *ccm* aufgefüllt. Nach dieser Vorbereitung werden 25 *ccm* einer Kupferlösung (bereitet durch Auflösen von 34·639 *g* reinen krystallisirten Kupfervitriols in Wasser und Auffüllen bis zu einem halben Liter) mit 25 *ccm* einer Seignettesalzlösung (bereitet durch Auflösen von 173 *g* krystallinischen Seignettesalzes und 50 *g* Aetznatrons in einem halben Liter Wasser) gemischt und zum Sieden erhitzt. Während des Siedens wird von der nach der oben angegebenen Weise vorbereiteten zuckerhältigen Flüssig-

keit aus einer Bürette soviel zugesetzt, bis die Flüssigkeit nach 2 Minuten lang währendem Sieden nicht mehr blau gefärbt ist.

So erfahren wir annähernd die Zuckermenge des Weines, da die obige Menge Kupfer-Seignettesalzlösung (FEHLING'sche Lösung) von 0·2375 *g* Traubenzucker reducirt wird. Wir sind nun imstande die zuckerhaltige Lösung (mit gemessenen Mengen Wassers) so weit zu verdünnen, dass sie nicht mehr als 1% Zucker enthalte. In der Regel wird ein solches Verdünnen nur bei süssen Weinen (oder Mosten) nothwendig sein, weil in den gewöhnlichen Weinen nur selten mehr als 1% Zucker enthalten ist.

Zum Hauptversuch werden wieder je 25 *ccm* der obigen Kupfer- und Seignettesalzlösungen zum Sieden erhitzt, und mit ungefähr 1%-iger Zuckerlösung versetzt. Nach 2 Minuten langem Sieden lässt man den Niederschlag absitzen und filtrirt dann durch ein doppeltes Filter etwas von der Flüssigkeit ab. Ist das Filtrat noch grünlich oder lässt sich nach dem Ansäuern mittels Essigsäure mit Ferrocyankalium durch Braunfärbung noch Kupfer nachweisen, so war die Menge der zugesetzten Zuckerlösung nicht genügend um die in 50 *ccm* FEHLING'scher Lösung vorhandene Menge von Kupferoxyd zu reduciren. Man verwendet nun um 1—2 *ccm* mehr. Konnte man aber im Filtrate kein Kupfer mehr nachweisen, so kann die zugesetzte Zuckermenge schon zu gross gewesen sein und dann verwendet man zu einem neuen Versuch etwa um 1 *ccm* Zuckerlösung weniger als das erste Mal.

Diese Versuche werden so lange wiederholt, bis es sich bei zwei Versuchen, bei denen die verwendete Zuckerlösung nur um 0·1 *ccm* differirt, herausgestellt, dass das eine Filtrat noch Kupfer enthält, das andere aber nicht. Das Mittel aus diesen zwei Versuchen gibt diejenige Zuckermenge, welche gerade genügt um 50 *ccm* FEHLING'sche Lösung zu reduciren.

Der Zucker wird, wenn auch der im Wein vorhandene in der Regel aus einem Gemenge von Dextrose und Lävulose besteht, auf Dextrose berechnet. 0·2375 *g* reduciren, wie schon oben gesagt, 50 *ccm* FEHLING'scher Lösung.

Die Polarisation. Zu einer quantitativen Bestimmung des Zuckers im Wein kann das Drehungsvermögen desselben nicht benutzt werden, wegen der im Wein vorhandenen verschiedenen optisch activen Substanzen. Es kann aber dazu dienen etwa vorhandenen Rohrzucker (Rübenzucker) oder die unvergährbaren aber optisch activen Verunreinigungen des technischen Traubenzuckers (Kartoffelzucker) nachzuweisen.

Vorbereitung weisser Weine zur Polarisation. Man versetzt 60 *ccm* Wein mit 3 *ccm* Bleiessig und filtrirt vom Niederschlag in einen graduirten Cylinder. Zu 31·5 *ccm* des Filtrates = 30 *ccm* Wein gibt man 1·5 *ccm* einer concentrirten Sodalösung und filtrirt wieder. Das Filtrat wird polarisirt. Die Verdünnung des Weines mit 4·5 *ccm* muss in Rechnung gebracht werden. Sie beträgt 7·5% der Flüssigkeit.

Vorbereitung rother Weine. 60 *ccm* Wein werden mit 6 *ccm* Bleiessig versetzt, filtrirt und 33 *ccm* des Filtrates mit 3 *ccm* concentrirter Sodalösung ausgefällt. Das Filtrat wird polarisirt. Die Verdünnung beträgt 9 *ccm*, also 15% des Weinvolums und muss in Rechnung gebracht werden.

Findet man nun eine + 0·3° WILD, oder + 0·9° SOLEIL-VENTZKE übersteigende Polarisation, so verfährt man wie folgt:

210 *ccm* Wein werden nach Zusatz von 2 *ccm* einer 20-procentigen Lösung von essigsaurem Kalium am Wasserbade bis zur Sirupconsistenz eingedampft. Zum Rückstand geben wir unter fortwährendem Umrühren in kleinen Portionen 200 *ccm* 90%-igen Alkohols. Die alkoholische Lösung übertragen wir, nachdem sie sich vollkommen geklärt hat, in einen Kolben und destilliren den Alkohol ab, bis etwa 5 *ccm* zurückbleiben. Diesen Rückstand vertheilen wir in 15 *ccm* Wasser und setzen bei Weissweinen 2, bei Rothweinen 4 *g* Thierkohle zu. Dann wird filtrirt und so lange gewaschen, bis

das Filtrat + Waschwasser 30 *ccm* beträgt. Wenn beim Polarisiren die Drehung nun mehr als 0·5° Wild beträgt, so enthält der Wein die unvergährbaren Bestandtheile des Kartoffelzuckers (Amylin), vorausgesetzt, dass der Wein keinen Zucker mehr enthält. Wäre das der Fall, so müsste der Zucker vorher mit etwas Hefe vergohren werden.

Hat man bei der Zuckerbestimmung mit Fehling'scher Lösung (siehe oben) mehr als 0·3 *g* Zucker in 100 *ccm* Wein gefunden, so könnte dies von linksdrehendem Zucker herrühren, und die durch das Amylin bewirkte Rechtsdrehung dadurch verkleinert werden: es ist also die oben angegebene Behandlung mit Alkohol auch dann angezeigt, wenn die ursprüngliche Drehung auch kleiner als + 0·3 Wild war.

Zeigt ein Wein bedeutenden Zuckergehalt, aber trotzdem nur geringe Linksdrehung, so kann Rohrzucker (oder auch Amylin) zugegen sein.

Zum Nachweis des Rohrzuckers wird der Wein eine Stunde lang mit Salzsäure gekocht (50 *ccm* Wein, 5 *ccm* Salzsäure von 1·11 specifischem Gewicht), unter Ersatz des verdampfenden Wassers, und nach dem Abkühlen polarisirt. Wenn dabei die Linksdrehung zugenommen, so ist Rohrzucker nachgewiesen. Wenn in einem Weine Rohrzucker vorhanden ist, so wird um auch etwa vorhandenen unreinen Kartoffelzucker, beziehungsweise „Amylin" nachzuweisen, der Wein mit etwas Hefe vergohren. Wenn auch dann noch Rechtsdrehung zu constatiren ist, so enthält der Wein Amylin.

Die Drehung wird in Graden Wild ausgedrückt. Hat man einen Apparat nach Soleil-Ventzke, so ist ein Grad an diesem Apparat = 0·346° Wild.

Wenn ein Wein gehörig vorbereitet keine Drehung zeigt, so kann die Ursache dieses negativen Verhaltens nicht nur die Abwesenheit optisch activer Stoffe sein, sondern auch die, dass entgegengesetzt drehende Stoffe ihre Drehung gegenseitig aufheben. Es kann also geschehen, dass ein Wein „Amylin" enthält ohne Rechtsdrehung zu zeigen, weil etwa vorhandener linksdrehender Zucker die Rechtsdrehung aufhebt. Ebenso kann der Wein natürlich Linksdrehung zeigen und doch Amylin enthalten.

Man wird um eine solche Frage zu entscheiden 50 *ccm* von Alkohol befreiten und mit Wasser aufs ursprüngliche Volum verdünnten Weines in einem Kolben mit etwas reiner, gewaschener Hefe (etwa bei 30° C) vergähren lassen, und nach Beendigung der Gährung (Aufhören der Kohlensäure-Entwicklung, ruhiges Absetzen der Hefe sind die Zeichen dafür) die filtrirte Flüssigkeit wieder polarisiren. Die Gährung ist selbst bei sehr zuckerreichen Weinen in 2—3 Tagen beendet.

Gummi und Dextrin werden nachgewiesen, indem man 4 *ccm* Wein mit 10 *ccm* 96-procentigen Alkohols versetzt. Bei reinen Weinen entsteht hiebei nur eine ganz geringfügige Ausscheidung. Der Niederschlag ist aber bedeutender und haftet fest an den Wänden des Glases, wenn Gummi oder Dextrin vorhanden.

Glycerin. a) Bestimmung in gewöhnlichen Weinen. In einer nicht zu flachen, geräumigen Porzellanschale werden 100 *ccm* bis auf ungefähr 10 *ccm* eingedampft. Hierauf versetzt man mit ungefähr 5 *g* feinen Quarzsand und dann mit so viel Kalkmilch bis die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt. Hierauf wird fast bis zum Trockenwerden eingedampft.

Zum Rückstand gibt man etwa 50 *ccm* 90-procentigen Alkohols, erwärmt und rührt mit einem Glasspatel gut um, so lange, bis die Masse zu einem feinen Brei wird. Den Auszug filtrirt man durch ein Papierfilter in einen Kolben. Dieses Auslaugen mit Alkohol wiederholt man so oft, bis ungefähr 150 *ccm* Alkohol verbraucht wurden. Hierauf wird der Alkohol bis auf ungefähr 10 *ccm* abdestillirt und der Rest des Alkohols noch am Wasserbade verjagt, bis der Rückstand Sirupconsistenz angenommen hat. Nach dem Aus-

kühlen versetzt man diesen Rückstand mit 10 *ccm* absoluten Alkohols, worin er sich gewöhnlich löst, und dann mit 15 *ccm* wasserfreien Aethers.

Der Zusatz von Aether bewirkt eine milchige Trübung. Die ausgeschiedenen Stoffe setzen sich nach einigem Stehen ab und haften an der Wand und dem Boden des Kolbens. Wenn die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit klar geworden, wird sie in eine tarirte, circa 40 *mm* hohe und circa 50 *ccm* fassende, mit einem Glasstöpsel verschliessbare Glaskapsel geleert und am Wasserbade so lange erwärmt bis aller Alkohol und Aether verjagt ist und der Rückstand Sirupconsistenz angenommen hat. Dann wird er im Wassertrockenschrank noch eine Stunde getrocknet, im Exsiccator erkalten gelassen und dann gewogen.

Wenn der nach Zusatz von Aether entstehende Niederschlag faserig-flockig bleibt und nicht an der Wand des Gefässes haftet, so wird die Flüssigkeit in die oben beschriebene Glaskapsel filtrirt, und der Kolben 3—4mal mit einem Gemisch von 1 Theil absoluten Alkohols und $1^1/_2$ Theilen Aethers nachgewaschen.

b) Bestimmung in Süssweinen. 100 *ccm* Wein, werden mit wenig Quarzsand am Wasserbade fast bis zum Trockenwerden verdampft. Die zurückbleidende, sirupartige Masse wird dann mit absolutem Alkohol ausgezogen und zwar so oft, bis man etwa 150 *ccm* Alkohol verbraucht hat. Die Auszüge werden in einem grossen Kolben vereinigt und mit der $1^1/_2$-fachen Menge Aethers versetzt. Das Gemisch wird gut durchgeschüttelt und so lange ruhig stehen gelassen, bis die Flüssigkeit vollkommen klar wird.

Durch dieses Verfahren wird die grösste Menge des Zuckers ausgeschieden und sammelt sich am Boden des Gefässes an, während die Gesammtmenge des Glycerins in Lösung bleibt. Die klare Lösung wird vom Niederschlag abgegossen und dieser noch einige Male mit einem Gemisch von 1 Theil Alkohol und $1^1/_2$ Theil Aether ausgewaschen. Die vereinigten Flüssigkeiten werden abdestillirt, der Rückstand wird mit Wasser in eine Porzellanschale gewaschen und dann weiter so verfahren, wie oben für die Bestimmung des Glycerins in gewöhnlichen Weinen angegeben wurde.

Gerbsäure. Zur Bestimmung der Gerbsäure verwendet man die von Neubauer modificirte Löwenthal'sche Methode. Titrestellung: Man bereitet sich zunächst eine Indigolösung, indem man 30 *g* reinsten teigförmigen Indigocarmins in Wasser löst, bis zum Liter verdünnt, filtrirt, und um die Lösung vor Schimmel zu bewahren, auf 70° C. erwärmt und in verschlossenen Gefässen aufbewahrt. 20 *ccm* dieser Indigocarminlösung werden mit 10 *ccm* einer verdünnten Schwefelsäure (1 : 4) versetzt und mit destillirtem Wasser bis zu $^1/_4$ Liter verdünnt. Man stellt das die Lösung enthaltende Becherglas auf ein weisses Blatt Papier und lässt dann tropfenweise aus einer Bürette eine Chamäleonlösung zufliessen, welche 2 *g* krystallisirtes übermangansaures Kali im Liter enthält, so lange, bis der letzte grünliche Schimmer verschwunden und die Flüssigkeit goldgelb geworden ist. Nun nimmt man 20 *ccm* derselben Indigolösung, versetzt wieder mit 10 *ccm* der, wie oben, verdünnten Schwefelsäure, dann noch mit 10 *ccm* einer Tanninlösung, welche 0·2 *g* chemisch reines Tannin in 100 *ccm* enthält, und titrirt mit Chamäleonlösung wie oben. Von den jetzt verbrauchten Cubikcentimetern Chamäleonlösung zieht man diejenige Anzahl Cubikcentimeter ab, welche man bei der ersten Titrirung für die 20 *ccm* Indigo, dem Indicator, allein verwendet hat. Man findet so diejenige Chamäleonmenge, welche zur Oxydation von 10 *ccm* Tanninlösung = 0·02 Tannin nöthig ist.

Ausführung im Wein. Man entfernt den Alkohol aus einer gemessenen Menge Weines durch Verdunsten am Wasserbade, oder man verwendet den Rückstand von der Alkoholbestimmung. Der von Alkohol befreite Wein wird nach dem Abkühlen durch Zusatz von destillirtem Wasser auf das ursprüngliche Volumen gebracht; man nimmt nun 10 *ccm*, versetzt mit 20 *ccm* Indigolösung, verdünnt bis zu $^3/_4$ Liter mit Wasser und titrirt wie oben bis zur Entfärbung. Sollte man zur Titrirung von 10 *ccm* Wein mehr Chamäleon verbraucht haben, als zu derjenigen der Indigolösung, so macht man einen zweiten Versuch, bei welchem man entweder die Indigomenge vermehrt oder die Menge des Weines vermindert. Da man auf die früher geschilderte Weise nur die Gesammtmenge der durch Chamäleon oxydirbaren Weinbestandtheile erfährt, so ist es nothwendig, noch einen anderen Versuch in folgender Weise zu machen. Man verdünnt 10 *ccm* des entgeisteten Weines mit Wasser und versetzt mit etwas, mit Salzsäure ausgezogener und bis zum Verschwinden der Chlorreaction gewaschener, in Wasser aufgeschlemmter Thierkohle, die das Tannin in Verbindung

mit dem Farbstoff zurückhält. Man filtrirt, wäscht mit heissem Wasser und titrirt das vollständig farblose Filtrat unter Zusatz von 10 *ccm* verdünnter Schwefelsäure, 20 *ccm* Indigo und destillirtem Wasser, bis das Volum wieder $^3/_4$ Liter beträgt, wie oben. Die Differenz zwischen den beiden Titrirungen wird auf Tannin + Farbstoff berechnet. Von der so gefundenen Farb-Gerbstoffmenge sind per Liter Wein nach NEUBAUER für lichtere Rothweine 0.1—0.2, für sehr dunkle 0.3—0.4 *g* Farbstoff in Abzug zu bringen.

Mineralische Bestandtheile (Asche). Die Gesammtmenge der mineralischen Bestandtheile bestimmt man, indem man 50 *ccm* Wein in einer tarirten Platinschale eindampft und den Rückstand mit kleiner Flamme eintrocknet und dann bis zum Verbrennen aller Kohle erhitzt.

Schwefelsäure. Will man erfahren, ob ein Wein mehr Schwefelsäure enthält, als wie viel 2 *g* Kaliumsulfat im Liter entsprechen (s. oben), so genügt es, zu 50 *ccm* mit Salzsäure versetzten Weines 10 *ccm* einer Chlorbaryumlösung zu geben, welche im Liter 14 *g* kryst. Chlorbaryum enthält. Man kocht eine Zeit lang und filtrirt, wenn nöthig, mehrere male. Entsteht im Filtrat nach neuerlichem Chlorbaryumzusatz kein Niederschlag oder keine Trübung, so enthält der Wein nicht mehr als 2 *g* Kaliumsulfat im Liter.

Aus Rothweinen muss der Farbstoff vorher immer mit Kalkmilch ausgefällt werden. Zu 100 *ccm* Wein, die sich in einem 200 *ccm* fassenden Kolben befinden, geben wir so lange Kalkmilch, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Hierauf wird mit destillirtem Wasser auf 200 *ccm* (bis zur Marke) aufgefüllt, gut durchgeschüttelt und durch ein trockenes Filter filtrirt. Vom Filtrate werden 100 *ccm* (entsprechend 50 *ccm* Wein) mit Salzsäure versetzt und weiter wie oben bei Weissweinen verfahren.

Phosphorsäure. Wenn die Asche des Weines alkalisch reagirt, so kann sie ohne weiters zur Bestimmung der Phosphorsäure nach der Molybdänmethode verwendet werden. Ist aber die Reaction der Asche sauer, so muss der Wein vor dem Eindampfen resp. Veraschen mit Soda und Salpeter versetzt werden.

Schweflige Säure und Schwefelwasserstoff.

Erste Methode. Es werden vom Weine 15—20 *ccm* abdestillirt. Zu dem mit gleich viel Wasser verdünnten Destillat werden einige Tropfen Jodsäurelösung gegeben und dann mit einigen Tropfen Chloroform geschüttelt. Wenn die Flüssigkeit schweflige Säure enthält, so färbt sich das Chloroform vom frei gewordenen Jod violett. War die Menge der schwefligen Säure nur einigermaassen beträchtlich, so färbt sich die Flüssigkeit gleich bei Zusatz von Jodsäure gelblich braun.

Versuche haben gezeigt, dass von einer Lösung, welche in 500000 Theilen einen Theil schwefliger Säure enthält, 2 *ccm* genügen, um darin die schweflige Säure deutlich nachzuweisen.

Manchmal genügt es, gleich den Wein mit Jodsäure zu versetzen und mit Chloroform zu schütteln. Wenn die Menge der schwefligen Säure nicht ausserordentlich gering ist, gelingt die Reaction auch so.

Zweite Methode. Der Wein wird vorsichtig in ein Kölbchen destillrt (bis zur Entfernung des Alkohols.*) Zu dem mit Wasser verdünnten Destillat geben wir etwas Salzsäure und Chlorbaryum, um uns davon zu überzeugen, ob aus der schwefelsäurehaltigen Flüssigkeit nichts übergespritzt ist. Bleibt die Flüssigkeit klar, so versetzen wir sie mit etwas concentrirter Salpetersäure und erwärmen schwach im verkorkten Kölbchen. War die Menge der schwefligen Säure nur irgend beträchtlich, so trübt sich die Flüssigkeit augenblicklich; war sie sehr gering, so tritt die Trübung nach kürzerem oder längerem Stehen ein.

Man kann auch so verfahren, dass man 100 *ccm* Wein im Kohlensäurestrome unter Zusatz von etwas Phosphorsäure in eine Jodlösung destillirt, welche, auch nach der Destillation, einen Ueberschuss an Jod enthalten muss. Man erwärmt dann das Destillat und fällt die Schwefelsäure mit Chlorbaryum.

Zum Nachweis der schwefligen Säure im Weine verwenden Manche die bekannte Reaction von FORDOS und GELIS. Es ist bei Anwendung derselben räthlich statt Zink- und Salzsäure, wie das beim Hopfen empfohlen wird, Natriumamalgam und Salzsäure zu verwenden, weil das Zink häufig schwefelhaltig ist. Der sich entwickelnde Schwefelwasserstoff kann wie gebräuchlich mit Blei- oder Silberpapier nachgewiesen werden, oder aber so, dass

*) Es ist leicht zu erkennen, ob noch Alkohol überdestillirt, an den Ringen (Schlieren), welche am Halse der Retorte zu sehen sind und welche die Franzosen „larmes" nennen.

der Schwefelwasserstoff in eine alkalische Lösung von Nitroprussidnatrium geleitet wird. Die sich bildenden violetten Wölkchen lassen den Schwefelwasserstoff erkennen.

Bei allen obengenannten Proben ist es nothwendig sich daran zu erinnern, dass auch der Schwefelwasserstoff sämmtliche Reactionen gibt; wir müssen uns daher von dessen Abwesenheit immer überzeugen. Das gilt auch für den Wein, da derselbe, wie bekannt, manchmal Schwefelwasserstoff enthält. Zum Nachweis des Schwefelwasserstoffes genügt es, das Destillat in alkalische Nitroprussidnatriumlösung zu giessen; oder mit alkalischer Bleilösung auf Schwefelwasserstoff zu prüfen. Hat indessen die erste Probe mit Jodsäure ein negatives Resultat gegeben, so können wir sicher sein, dass keines von beiden (schweflige Säure oder Schwefelwasserstoff) zugegen ist.

Quantitative Bestimmung der gesammten schwefligen Säure. 25 *ccm* Normalkalilauge bringt man in ein circa 200 *ccm* fassendes Kölbchen, lässt 50 *ccm* des zu untersuchenden Weines hinzufliessen und lässt zehn bis fünfzehn Minuten die Kalilauge auf den Wein einwirken. Nach diesem Zeitraum setzt man 10 *ccm* Schwefelsäure (1:3) und etwas Stärkelösung hinzu und titrirt mit $^1/_{50}$ Normaljodlösung bis die Blaufärbung auch nach Umschwenken noch einige Zeit anhält.

Quantitative Bestimmung der freien schwefligen Säure. In einem circa 100 *ccm* haltenden Kölbchen wird durch zehn Minuten ein Kohlensäurestrom geleitet, dann 50 cm^3 von dem Wein einfliessen gelassen, 5 cm^3 verdünnte Schwefelsäure (1:3) und etwas Stärkelösung zugesetzt und wie oben angegeben mit $^1/_{50}$ Normal-Jodlösung titrirt.

Salpetersäure. *a*) In Weissweinen. Der Wein wird mit Thierkohle entfärbt und dann filtrirt. Einige Tropfen des farblosen Filtrates werden in einer weissen Porzellanschale zu 1 *ccm* concentrirter Schwefelsäure gebracht, welche mit einem Körnchen Diphenylamin verrieben wurde. Blaue Färbung zeigt Salpetersäure an.

b) In Rothweinen. Zu 100 *ccm* Wein werden 6 *ccm* Bleiessig gegeben, der Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat mit 4 *ccm* gesättigter Bittersalzlösung und wenig Thierkohle versetzt. Man digerirt kurze Zeit, filtrirt dann und verfährt mit dem Filtrat wie oben.

Metallische Verunreinigungen. Die Frage, ob ein Wein gesundheitsschädliche mineralische Beimengungen enthält, kommt fast täglich vor, trotzdem findet man kaum Andeutungen darüber, wie sie in einer den Anforderungen der Praxis entsprechenden Weise beantwortet werden soll. Das Behandeln des entgeisteten Weines mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium ist eine so umständliche und langwierige Operation, dass man sie gewiss nur auf besonders wichtige Fälle beschränken wird.

Was hier das directe Reagiren auf Mineral-Verunreinigungen am meisten stört, ist der Farbstoff des Weines, da derselbe nicht entfernt werden kann, ohne entweder fremde Bestandtheile (Bleiacetat) in den Wein zu bringen, oder aber so bedeutende Verluste an jenen mineralischen Bestandtheilen zu erleiden, dass deren Nachweis nicht mehr gelingt.

Thierkohle hält nicht nur den Farbstoff, sondern, wie übrigens bekannt, auch Metalloxyde zurück und scheidet diese aus ihren Salzen ab. Völlig unbrauchbar wäre auch eine Methode, metallische Verunreinigungen in der Asche des Weines nachzuweisen. Essigsaures Blei, Kupfer- und Zinksulfat, sowie arsenige Säure, je 50 *ccm* Wein in solcher Menge zugesetzt, dass der Gehalt an dem betreffenden Oxyde 0·1% betrug, konnten nach dem Einäschern nur noch als Spuren nachgewiesen werden. Es ist daher folgende einfache Methode zum Nachweise schädlicher metallischer Verunreinigungen zu empfehlen.

Nachweis von Kupfer, Blei und Arsen. 100 *ccm* Wein werden zur Hälfte eingedampft, mit 10—15 *ccm* Salzsäure versetzt und dann mit starkem Schwefelwasserstoffwasser auf das ursprüngliche Volumen gebracht.

Wein, welcher von Metallen jener Gruppen, zu denen Kupfer, Blei und Arsen gehören, nichts enthält, bleibt hierbei

völlig rein und behält seine ursprüngliche Farbe; im entgegengesetzten Falle entsteht eine Trübung oder ein Niederschlag und die Farbe verändert sich, oder besser: die Flüssigkeit wird missfarbig. Man filtrirt ab, wäscht mit destillirtem Wasser, dann mit Alkohol. War der Wein frei von jenen metallischen Verunreinigungen, so bleibt nichts am Filter, dieses erscheint nur durch den Weinfarbstoff mehr oder weniger gefärbt. Bei Anwesenheit von metallischen Verunreinigungen, welche aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, bleibt entweder ein Niederschlag, oder wenigstens ein schwärzlicher, bräunlicher oder gelbbrauner Anflug.

Bei einem Gehalte von 0·01% Kupfer, Blei oder arseniger Säure ist die Reaction noch stark, bei einem Gehalte von 0·001% noch sehr deutlich zu erkennen, denn der geringste bräunliche oder gelbbräunliche Anflug hebt sich vom weissen Filter sehr scharf ab.

Die Farbe des Niederschlages oder Anfluges gestattet besonders bei Rothweinen kaum einen sicheren Schluss auf die Qualität der Verunreinigung. Zur weiteren Untersuchung empfiehlt sich folgender Weg.

Man übergiesst das den Niederschlag enthaltende Filter in einer Porzellanschale mit etwas verdünnter Salpetersäure, kocht und filtrirt. Das Filtrat wird zum Nachweise des Bleies mit $^1/_4$ verdünnter Schwefelsäure versetzt. Hat sich auch nach längerem Stehen nichts abgeschieden, so kocht man die Flüssigkeit, bis alle Salpetersäure verjagt ist. Die Anwesenheit irgend beträchtlicherer Mengen Kupfers erkennt man natürlich schon an der Farbe der Lösung; jedenfalls genügt die Reaction mit Ammoniak. Die noch viel empfindlichere Ferrocyankalium-Reaction ist eben wegen ihrer allzugrossen Empfindlichkeit in der Praxis weniger zu empfehlen.

Auf Arsen prüft man die auf obige Weise gewonnene schwefelsaure Lösung am besten nach der Methode von GUTZEIT in der Weise, dass man die Lösung mit einem Körnchen Zink in eine Eprouvette bringt, letztere mit einem Baumwollpfropfe versieht, über die Oeffnung ein Stückchen Filtrirpapier stülpt, auf dessen Mitte man dann einen sehr kleinen Tropfen einer 50% Lösung von salpetersaurem Silber tupft. Es entsteht bei Anwesenheit von Arsen, wie bekannt, nach einigen Minuten, oder bei grösseren Mengen nach Secunden, ein lebhaft citronengelber Fleck mit scharfem, schwarzem Saume, welcher Fleck auf Zusatz eines Tropfens Wasser schwarz wird.

Die Reagentien, Zink und Schwefelsäure, müssen selbstverständlich nach derselben Methode auf Reinheit geprüft werden.

Nachweis von Zink. Der zu untersuchende Wein wird zur Hälfte verdampft bis zur alkalischen Reaction mit Ammoniak, dann mit einem Ueberschusse von Essigsäure und hierauf bis zum ursprünglichen Volum des Weines mit starkem Schwefelwasserstoffwasser versetzt. Bei Anwesenheit von Zink entsteht ein grauer, bei Rothweinen ein violettgrauer Niederschlag, welcher abfiltrirt und mit destillirtem Wasser möglichst vollständig ausgewaschen werden muss. Der Farbstoff lässt sich nicht vollständig entfernen, was aber die weitere Untersuchung nicht wesentlich beeinflusst. Den ausgewaschenen Niederschlag löst man in verdünnter Salzsäure und achtet hierbei darauf, ob sich Schwefelwasserstoff entwickelt. Man kocht bis zur Verjagung des H_2S, filtrirt abermals und versetzt das Filtrat mit Kalilauge; es entsteht ein Niederschlag, welcher sich theilweise in einem Ueberschusse von Kalilauge löst. Die Lösung wird durch Glaswolle oder sehr dichte Leinwand filtrirt. In dem mit etwas Wasser verdünnten Filtrat erzeugt Salmiaklösung bei Gegenwart von Zink einen Niederschlag, der sich im Ueberschusse von Salmiak wieder löst.

Salicylsäure. Man verwendet etwa 100 *ccm* Wein, den man durch Eindampfen auf $^1/_3$ oder auf die Hälfte von Alkohol befreit. Der entgeistete Wein wird mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff geschüttelt; nach dem Ab-

setzen werden die beiden Flüssigkeiten durch den Scheidetrichter getrennt. Das Chloroform oder der Schwefelkohlenstoff werden verdunstet, der Rückstand in Wasser oder Alkohol gelöst und mit Eisenchlorid auf Salicylsäure geprüft: violette Färbung zeigt Salicylsäure an.

Saccharin. Zum Nachweis genügt es 100 *ccm* von Alkohol befreiten, und mit verdünnter Schwefelsäure versetzten Weines mit Aether zu schütteln. Der Aether nimmt das Saccharin auf und hinterlässt es beim Verdunsten als stark süss schmeckenden Rückstand. (Zucker oder Glycerin werden von Aether nicht aufgenommen). Durch Schmelzen mit einem Stückchen Aetzkali (in einer Silberschale) kann das Saccharin in Salicylsäure verwandelt werden.

Man löst die Schmelze in Wasser, säuert mit Schwefelsäure an und schüttelt mit Aether. Der Aether hinterlässt nach dem Verdunsten die Salicylsäure. (Nachweis s. oben). Der Gerbstoff des Weines kann bei diesem Verfahren zu Irrthümern Veranlassung geben, da er unter den angegebenen Verhältnissen spurenweise in Aether, ja sogar in ein Gemisch von Aether und Petroleumäther übergehen kann.

Dulcin. Das Dulcin (Paraphenetolcarbamid) soll einen angenehmeren süssen Geschmack haben als das Saccharin. Behufs Nachweis wird nach Selmi dem Wein $^1/_{20}$ seines Gewichtes an Bleicarbonat zugesetzt, dann am Wasserbade bis zur Sirupconsistenz eingedampft und der Rückstand mehrmals mit starkem Alkohol ausgezogen. Die alkoholischen Flüssigkeiten werden zur Trockene verdampft, der Rückstand wird mit Quarzsand verrieben und mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterbleibt das Dulcin, welches an seinem süssen Geschmack und durch folgende Reaction erkannt werden kann.

Wird es mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so entsteht eine braunrothe Flüssigkeit, welche, mit einigen Cubikcentimetern Wasser versetzt, nach dem Auskühlen auf Zusatz von Ammoniak an der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten eine blaue oder blauviolette Zone erkennen lässt.

Theerfarbstoffe. Man versetzt 100 *ccm* Wein mit wenigstens 30 *ccm* Bleiessig. Der Niederschlag wird abfiltrirt. Ist das Filtrat ungefärbt, so wird noch eine zweite Probe, die von Cazeneuve vorgenommen, welche darin besteht, dass 10 *ccm* Wein mit $1^1/_2$—2 *g* gelbem Quecksilberoxyd tüchtig durchgeschüttelt werden. Man filtrirt hierauf durch ein doppeltes Filter. Ist das Filtrat auch bei dieser Probe ungefärbt, so kann man annehmen, dass keine grösseren Mengen von Theerfarbstoffen zugegen sind, während auffallend gefärbte Filtrate bei einer oder der anderen Probe bei Anwesenheit von Theerfarbstoffen vorkommen.

Ein anderer Weg zum Nachweis von Theerfarbstoffen ist folgender:

Der Alkohol des Weines wird am Wasserbade verjagt und der entgeistete Wein in zwei Portionen getheilt. Die eine wird mit Ammoniak alkalisch gemacht, die andere mit etwas verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure versetzt. Hierauf wird jede dieser beiden Flüssigkeiten mit Amylalkohol ausgeschüttelt.

Wenn nach dem Abscheiden von dem mit Ammoniak versetzten Weine der Amylalkohol roth gefärbt ist oder roth wird, wenn er mit Essigsäure versetzt wird, so ist das Vorhandensein von Theerfarbstoffen anzunehmen. Nicht so, wenn es sich um den vom mit Säure versetzten Wein abgeschiedenen Amylalkohol handelt, denn derselbe ist auch, wenn reine Weine angewendet werden, in der Regel roth gefärbt. — Es ist dann nöthig den Amylalkohol vom Weine klar zu trennen, Wasser zuzugeben und tropfenweise, bis zur schwach alkalischen Reaction mit Ammoniak zu versetzen. Der natürliche Weinfarbstoff wird dadurch grün oder grünblau gefärbt, die Theerfarbstoffe bleiben aber roth und gehen beim Schütteln mit dieser Farbe in's Wasser über.

Zum Nachweis kleiner Mengen (selbst Spuren) von Fuchsin, oder diesem ähnlichen Theerfarbstoffen dient auch die von Wartha modificirte Falieres-Ritter'sche Methode:

200—300 *ccm* Wein werden im Wasserbade bis zur Verjagung des Alkohols erwärmt. Man bringt die Flüssigkeit dann in einen verschliessbaren Kolben, fügt noch warm Ammo-

niak zu, dann etwa 50 *ccm* Aether und schüttelt einigemal sanft durch*). Der Aether wird, nachdem er in die Höhe gestiegen, in eine weisse Porzellanschale, mit der Vorsicht, vom Wein nichts mitfliessen zu lassen, abgegossen, der Wein nochmals mit Aether versetzt und die ganze Manipulation wiederholt. Die vereinigten Aetherauszüge werden im Wasserbade verdunstet oder aus einem Kolben abdestillirt. — Der Auszug färbt sich schon an der Luft rosenroth (Fuchsin) oder violett (Anilinviolett), noch rascher auf Zusatz eines Tropfens Essigsäure. Die Färbung muss auf Zusatz von Ammoniak oder concentrirter Salzsäure verschwinden. — Man kann in die ätherische Lösung auch ein Stück weisser Baumwolle oder Seidenfäden legen und den Farbstoff auf diesen fixiren. Man betupft das so gefärbte Zeug mit Ammoniak oder Salzsäure, um die Entfärbung zu constatiren.

Bei der soeben geschilderten Methode, kann Orseille oder Persio (identisch) zu Täuschungen Anlass geben. Der Aether ist hier jedoch schon beim Ausschütteln aus ammoniakalischer Lösung purpurviolett gefärbt, nicht farblos wie bei Fuchsin. — Der nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Farbstoff wird, falls er von Orseille herrührt (Orceïn), durch Salzsäure und Ammon nicht entfärbt wie bei Fuchsin, sondern auf Zusatz von Salzsäure roth, beim Versetzen mit Ammoniak purpurviolett (Haas).

Zur genaueren Untersuchung der Theerfarbstoffe bedient man sich des Ausfärbens auf entfetteter Schafwolle, indem man in 100 *ccm* (oder mehr) Weines, welcher — je nach dem Ergebnis der Prüfung mit Amylalkohol (s. oben), je nach dem also ein aus saurer oder ammoniakalischer Lösung übergehender Farbstoff gefunden wurde, — entweder mit Säure oder mit Ammoniak versetzt wird, circa 1 *g* 10 *cm* lange Fäden entfetteter Schafwolle gibt und so lange erwärmt, bis aller Alkohol verdunstet ist, beziehungsweise, bis die Flüssigkeit kaum mehr nach Ammoniak riecht. Hierauf werden die Fäden herausgenommen, mit Wasser gewaschen und, falls das Ausfärben in saurer Lösung geschah, rasch in 2%-iger kalter Ammoniaklösung ausgewunden (zur Entfernung des natürlichen Weinfarbstoffes) und hierauf mit verdünnter Ammoniaklösung am Wasserbade längere Zeit digerirt. Die Lösung, welche nun den Farbstoff enthält, wird in einer anderen Porzellanschale eingedampft und hinterlässt den Farbstoff ziemlich rein.

Geschah das Ausfärben aus ammoniakalischer Flüssigkeit, so empfiehlt es sich die gefärbten Fäden mit 10%-iger Kalilauge zu befeuchten und ganz schwach zu erwärmen, bis die Fäden auseinander gehen. Hierauf versetzt man mit möglichst wenig Alkohol und doppelt so viel Aether, mischt gut durch und lässt stehen, bis der Aether sich abscheidet. Dieser enthält nun den Farbstoff. Die ätherische Lösung wird getrennt und nach Zusatz von etwas Essigsäure verdunstet.

Diese Farbstoffrückstände können jetzt, falls man auch noch untersuchen will, welcher Theerfarbstoff vorliegt, zu speciellen Reactionen benützt werden, wie solche z. B. in Böckmann's „chemisch-technische Untersuchungsmethoden“ (II. Aufl. p. 429) angegeben sind.

Es soll noch bemerkt werden, dass wenn es auch vorzugsweise rothe Weine sind, welche künstlich gefärbt werden, es doch auch schon vorgekommen, dass künstlich aufgefärbte weisse Weine zur Beobachtung gelangten. Man kann übrigens sagen, dass das Färben der Weine mit Theerfarbstoffen jetzt schon äusserst selten beobachtet wird.

Zum Schlusse noch ein paar Worte über die sogenannten „Medicinalweine.“ Es ist das, wie wir vermuthen ein ursprünglich zu Reclamezwecken erfundener Geschäftsausdruck, mit dem später Chemiker und Aerzte rechnen zu müssen geglaubt haben. Man hat sich also bemüht dem Worte einen Sinn unterzulegen und die „Medicinalweine“ näher zu definiren ohne aber, begreiflicherweise, zu einem Ziele zu kommen.

Jeder von fremden Substanzen freie Naturwein kann zu gewissen medicinischen Zwecken dienen und wird damit zum Medicinalwein. Da in gewissen Fällen leichte, in anderen Fällen schwerere Weine angezeigt sein werden, lässt sich auch das nicht sagen, dass etwa nur die letzteren, kräfti-

*) Bei zu heftigem Schütteln entsteht eine Emulsion, die sich nur schwer wieder trennt.

geren, „Medicinalweine“ genannt werden können, wie das Manche geneigt sind anzunehmen.

Der Ausdruck „Medicinalwein“ fällt daher unseres Erachtens mit dem Ausdruck „reiner Naturwein“ zusammen und es ist Aufgabe des Arztes, sich den für seine speciellen Zwecke geeigneten, etwa auf Grund von Analysen auszuwählen.

Bier.

Unter „Bier“ schlechtweg versteht man nur dasjenige Getränk, welches aus dem wässrigen Auszug des Gerstendarrmalzes unter Zusatz von Hopfen und theilweiser Vergährung mit Bierhefe bereitet wird. Biersorten, zu deren Bereitung andere Getreidefrüchte als Gerste verwendet wurden, sollten nur unter dem Namen der betreffenden Getreidefrüchte in Verkehr gebracht werden. Ein solches Bier wäre z. B. das Maisbier.

Gutes Bier soll vollkommen klar sein und keinen fremdartigen, besonders keinen unangenehm bitteren Geschmack besitzen. Es soll „vollmundig,“ nicht wässrig sein, und prickelnd, erfrischend, nicht aber schaal schmecken, soll also eine genügende Menge Kohlensäure enthalten. Die Farbe kann vom lichten Gelb bis zum tiefsten Braun wechseln.

Für die chemische Zusammensetzung, oder richtiger, für die Menge der wichtigeren Bestandtheile ist es schwer allgemeingiltige Zahlen anzugeben. Die freie Vereinigung österr. Nahrungsmittel-Chemiker und Mikroskopiker macht diesbezüglich folgende Vorschläge:

Bier ohne nähere Bezeichnung des Gehaltes darf nicht unter 1·8 und nicht über 5·5 Gewichts-Procente Alkohol, nicht unter 3·5 und nicht über 10 Procent Extract (fixe Bestandtheile) enthalten.

Die ursprüngliche Concentration der Würze, aus welcher das Bier erzeugt wurde, darf nicht unter 9 und nicht über 18 Saccharometergrade (Gewichtsprocente fixer Bestandtheile nach Balling) betragen.

Als geringster wirklicher Vergährungsgrad (vergohrene fixe Bestandtheile [Zucker] in Procenten der fixen Bestandtheile der unvergohrenen, ursprünglichen Stammwürze ausgedrückt) ist

bei leichten Bieren (von 9—11° Saccharometer) . . . 40%
„ stärkeren „ (über 11° „) . . . 44 „

noch zulässig. Biere mit geringerem Vergährungsgrad sind als zu jung zu bezeichnen.

Der Säuregehalt (mit Ausschluss der Kohlensäure, die mindestens 0.10 Gewichtsprocente betragen soll) darf bei 9—12gradigen Bieren 0.25 und bei stärkeren 0.35% (auf Milchsäure berechnet) nicht übersteigen. Der Säuregehalt darf aber auch nicht unter 0·06% sinken. Ein säureärmeres Bier wäre der Neutralisation verdächtig.

Der Gehalt an Essigsäure soll 0·06% nicht übersteigen. Maximalgehalt an schwefeliger Säure 0·002%. Bestimmung s. bei „Wein.“

Normale Biere sollen im Maximum 0·25% Glycerin und 0.3% Aschebestandtheile enthalten. Bestimmung s. bei Wein. Das Glycerin wird wie in den Süssweinen bestimmt.

Zur Bestimmung des Alkohols verfährt man auch wie bei „Wein“, verwendet aber wegen der folgenden Extractbestimmung zweckmässig 200 *ccm* Bier. Man drückt den Alkohol in Gewichtsprocenten aus.

Den Rückstand, von welchem der Alkohol abdestillirt wurde, kann man zur Bestimmung des Extractes verwenden, indem man die Flüssigkeit wieder auf's ursprüngliche Volum (200 *ccm*) mit destillirtem Wasser verdünnt.

Man kann nun das specifische Gewicht dieser Flüssigkeit mit dem Pyknometer oder mit der Westphal'schen Wage bei 14° R bestimmen und den, diesem entsprechenden Extractgehalt Tabellen entnehmen, wie sie sich in vielen einschlägigen Lehr- und Handbüchern, unter andern in J. König's

„Untersuchung der landwirthschaftlichen und gewerblichen Rohstoffe“ (Berlin 1891, pag. 722) finden. Viel einfacher, wenn auch etwas weniger genau geschieht die Bestimmung mit Hilfe der Saccharometer von Brix oder Balling, bei Temperaturen, für welche die Angaben der betreffenden, mit Gebrauchsanweisungen versehenen Instrumente gelten, wo die Extractprocente an den Spindeln direct abgelesen werden können.

Aus dem Alkohol- und Extractgehalt lässt sich die Concentration der Stammwürze, sowie der Vergährungsgrad berechnen.

Concentration der Stammwürze. Da der Zucker bei der Gährung annähernd 50% Alkohol (neben 50% Kohlensäure) liefert, so erhält man das Gewicht der vergohrenen Zuckermenge, wenn man die im Biere gefundene Alkoholmenge (in Gewichtsprocenten ausgedrückt) verdoppelt; addirt man hiezu den unvergohrenen Rest (die gefundene Extractmenge), so erhält man den ursprünglichen Extractgehalt der Stammwürze.

Für genauere Berechnungen muss, da der Zucker nicht glatt 50, sondern im Durchschnitt nur 48·3% Alkohol liefert, eine Correctur angebracht und der Extractgehalt der Stammwürze nach folgender Formel berechnet werden:

$$e = \frac{100\,(E + 2,0665\,A)}{100 + 1,0665\,A}$$

worin E den Extractgehalt des Bieres, A den Alkoholgehalt desselben und e den Extractgehalt der Stammwürze bedeutet.

Der Vergährungsgrad drückt aus wie viel Procente des Extractes der Stammwürze vergohren sind und ist daher nach der Formel berechnet:

$$V = \frac{2\,A \times 100}{e}$$

worin V den Vergährungsgrad, A wie oben die Gewichtsprocente Alkohol und e den Extractgehalt der Stammwürze bedeutet.

Zur Bestimmung der Säure werden 50 *ccm* Bier erwärmt (um die Kohlensäure auszutreiben) und dann mit $^1/_{10}$ Normalkalilauge unter Anwendung der Tüpfelmethode titrirt; 1 *ccm* $^1/_{10}$ Normallauge = 0·009 *g* Milchsäure.

Bierfehler. Abgesehen von dem schon erwähnten allzu grossen Säuregehalt, der unvollkommenen Vergährung, der zu geringen Concentration der Stammwürze, endlich des schaalen Geschmackes, kann das Bier noch andere Fehler besitzen, welche auf seine Klarheit von Einfluss sind. Sie kann beeinträchtigt werden:

(Nach Capitel XI. der Entwürfe für den Codex alimentarius Austriacus.)

a) Durch Harztrübung. Staubige Trübung von geringer Intensität. Die mehr weniger kugelförmigen Ausscheidungen setzen sich nicht ab, lösen sich in Alkalilauge, Aether und Alkohol.

b) Durch Eiweiss- (Glutin-) Trübung. Flockige Ausscheidungen, welche sich zum Theil absetzen. Die Trübung verschwindet beim gelinden Erwärmen des Bieres.

c) Durch Kleister (Stärke- und Erythrodextrin-) Trübung. Flockige und häutige Ausscheidungen, welche die Jodreaction zeigen.

d) Durch Hefetrübung. Grobflockig bis dicht. Unter dem Mikroskope sind Sprossverbände und einzelne Hefezellen zu erkennen.

e) Durch Bakterientrübung. Fein und dicht; auch bei geringer Intensität verliert das Bier den Glanz. Unter dem Mikroskope Bacillen und Coccen. Biere, deren Trübung vorzüglich von Bakterien herrühren, sind entschieden verdorben.

Bierfälschungen kommen bei uns selten zur Beobachtung. Verdünnung mit Wasser wird sich auf chemischem Wege durch zu geringe Concentration, Zusatz von Alkohol durch zu hohen Gehalt an diesem Bestandtheil, wohl auch an einer bei der Berechnung allzu hoch ausfallenden, nicht gebräuchlichen Stammwürze-Concentration, oder an einem abnorm hohen Vergährungsgrad erkennen lassen.

Extractvermehrende Zusätze (z. B. von Dextrin, Johannisbrod etc.) werden, wenn sie in beträchtlicher Menge zur Anwendung gelangen, den Extractgehalt erhöhen und den Vergährungsgrad herabdrücken.

Einen Zusatz von Glycerin erkennt man an der Ueberschreitung der oben angegebenen Grenzzahl von 0·25%.

Ueber Erkennung von Saccharin und Dulcin s. bei „Wein."

Fremde Bitterstoffe können recht zahlreich sein. Mann will auch schon entschieden giftige, wie Brucin, Colocynthin etc. gefunden haben. — Ueber eingehende Untersuchung auf pflanzliche Gifte sind die Werke über Forensische Chemie einzusehen (Dragendorff, Otto). (Vergl. auch Artikel „Gerichtliche Chemie" S. 408.)

Ob überhaupt ein fremder Bitterstoff zugegen, erkennt man nach Dragendorff, wenn man 2 Liter Bier zur Hälfte eindampft, die Flüssigkeit noch heiss mit Bleiessig, unter Zusatz von etwas Ammoniak, vollständig ausfällt, rasch filtrirt, zum Filtrat 40 Tropfen einer wässerigen Gelatinlösung gibt und den Bleiüberschuss mit Schwefelsäure ausfällt. Die filtrirte Lösung darf nicht mehr bitter schmecken, wenn das Bier unverfälscht ist.

Zusätze von Conservirungsmitteln (Salicylsäure, Borsäure) erkennt man wie beim Wein.

Auf einen Zusatz von sogenannten „Mussirpulvern" (zur Verbesserung schaal gewordener Biere) wird man bei hohem Aschengehalt schliessen können. Mit Sicherheit wird dies aber nicht geschehen können, da der Aschengehalt auch durch Entsäuerungsmittel erhöht wird.

Essig.

Guter Essig soll klar sein, keinen theerartigen empyreumatischen Geruch haben (was auf unreinen Holzessig deuten würde); er soll etwa 3—5% Essigsäure enthalten und frei sein von fremden Säuren. Man unterscheidet verschiedene Essigsorten, je nach dem Material, aus welchem sie gewonnen wurden z. B. Weinessig, Branntweinessig, Obstessig, Bieressig, Holzessig etc. In der Regel erkennt man den Ursprung am Geruch und den Nebenbestandtheilen resp. an dem Mangel solcher Nebenbestandtheile; so wird z. B. der Weinessig bis auf den Alkohol, aus welchem eben die Essigsäure entstanden ist, dieselben Bestandtheile enthalten, wie der Wein. Der Branntweinessig, also der, welcher einfach aus mit Wasser verdünntem Alkohol erzeugt wurde, wird sich durch die Abwesenheit von Nebenbestandtheilen zu erkennen geben, oder doch nur solche enthalten, die auch im Wasser vorhanden sind oder absichtlich zugesetzt wurden, wie z. B. Caramel zur Färbung des Essigs. Der vollkommen gereinigte Holzessig wird sich vom Branntweinessig nur schwierig oder gar nicht unterscheiden lassen.

Eine Verfälschung mit Mineralsäuren dürfte selten vorkommen; um eine solche zu erkennen, setzt man dem Essig eine Lösung von Methylviolett (0·01 : 100) zu. Das Methylviolett wird bei Gegenwart von Mineralsäuren blaugrün bis grün gefärbt. Freie Salzsäure muss im Destillat des Essigs gesucht werden, freie Schwefelsäure aber erkennt man, wenn man den Essig mit etwas Zucker am Wasserbade eindampft, an der intensiven Bräunung des Rückstandes.

Von den organischen Säuren soll die Oxalsäure auch schon zur Fälschung des Essigs gedient haben. Sie lässt sich im klaren Essig ohne weiters mit Hilfe ihrer charakteristischen Reaction mit Kalksalzen erkennen. (Mit Ammoniak und Chlorcalciumlösung krystallinischer Niederschlag).

Scharfe Stoffe, wie Pfeffer oder Paprika, welche dem Essig etwa zugesetzt wurden, wird man am Geschmack des Abdampfrückstandes erkennen. Es ist zweckmässig, den Essig vor dem Abdampfen mit Sodalösung zu neutralisiren.

Branntweinarten und Liqueure.

(Nebst Bemerkungen über Theerfarbstoffe und denaturirten Alkohol.)

Unter Branntwein versteht man ein Gemenge von Alkohol und Wasser, welches je nach dem Materiale, aus welchem der Alkohol gewonnen wurde, in geringer Menge gewisse andere flüchtige Stoffe enthält (höhere Alkohole, Aldehyde, zusammengesetzte Aether, organische Säuren etc.), welche den verschiedenen Geruch dieser Alkoholarten bedingen. — Nur diese, in äusserst geringer Menge vorkommenden und daher einer eingehenden chemischen Untersuchung in der Praxis kaum zugänglichen Nebenbestandtheile sind es, wodurch sich die Branntweinarten von einander unterscheiden — der Alkoholgehalt kann begreiflicher Weise kein Unterscheidungsmerkmal sein — und daraus ergibt sich die besondere Schwierigkeit der Untersuchung der Branntweine, wenn es sich, wie gewöhnlich, um die Entscheidung der Frage handelt, ob ein echter Branntwein oder ein Falsificat vorliegt.

So lange man noch geglaubt hat, dass feinere Branntweine, wie z. B. Cognac, der Zwetschkenbranntwein etc. kein Fuselöl enthalten, schienen die Schwierigkeiten noch erträglich. Man sagte sich: einen absolut fusel- (und Aldehyd-)freien Industriesprit gibt es vielleicht nicht; sicher können die gebräuchlichen Handelsmarken, die zur Falsification der verschiedenen Branntweine verwendet werden, auf absolute Reinheit keinen Anspruch machen. Findet man also diese Verunreinigungen in irgend einem werthvolleren Branntwein, wie Cognac etc., so hat man das Recht, zu behaupten, der Branntwein sei aus Industriesprit erzeugt oder mindestens mit einem solchen gemengt, also verfälscht worden.

Nun hat es sich aber gezeigt, dass es ein reines Vorurtheil war, die Wein- und Obstbranntweine für fuselfrei zu halten oder überhaupt frei von den hauptsächlichen Verunreinigungen der Industriesprite und dadurch ist der chemischen Untersuchung der Branntweinsorten, wenigstens derjenigen, die in der Praxis ausführbar ist, der Boden so gut wie entzogen worden.

Man ist vorzüglich auf die Beurtheilung des Geruches und des Geschmackes angewiesen, was eine bedeutende Uebung voraussetzt und auch dann noch sehr precär ist.

Man kann sagen, dass sich der Maassstab für die Beurtheilung eher umgekehrt hat, indem die besseren Industriesprite geradezu reiner sind, als die so geschätzen Wein- und Obstbranntweine.

Findet man also in dem zu prüfenden Branntwein keine jener erwähnten Verunreinigungen, oder solche nur in minimalen Mengen, so ist der Verdacht, dass man es mit einem aus Industriesprit erzeugten Falsificat zu thun hat, nicht ungerechtfertigt.

Es ergibt sich hieraus von selbst, welchen Standpunkt man einnehmen sollte, wenn es sich um die Frage handelt, ob ein Branntwein vom hygienischen Gesichtspunkte zu beanständen sei oder nicht? Der Nachweis von Fuselöl oder Aldehyd kann nicht maassgebend sein, man müsste dann erklären, dass auch die besten und geschätzten Obstbranntwein- und Cognacsorten vom hygienischen Standpunkt zu verwerfen seien. Zu einer so extremen Auffassung wird man sich wohl nicht leicht entschliessen, denn selbst angenommen, man hätte die Ueberzeugung, dass die Fuselöle und Aldehyde besonders schädlich sind — um so vieles schädlicher als der Aethyl-Alkohol selbst, der, und man sollte das nie vergessen, immer in einer so unverhältnissmässig grösseren Menge vorhanden ist als die Fuselöle — so käme man mit der Praxis, mit der täglichen Erfahrung in einen Conflict, der kaum zu etwas anderen führen würde, als dazu, die Hygiene, wegen des extremen unpraktischen Standpunktes den sie einnimmt, in Misscredit zu bringen, was leider durch übertriebenen Eifer der Theoretiker nur zu oft geschieht.

Alles, was man vernünftiger Weise thun kann, besteht darin, das Maass der Verunreinigungen mit Fuselölen und Aldehyden bei den gewöhnlichen Branntweinen — den Gemischen aus Spiritus und Wasser — einzuschränken, ohne Rücksicht darauf, ob dieses Maass bei anderen feineren Wein- und Obstbranntweinen, welche ohne Einbusse an ihren Nebenbestandtheilen, fuselartigen Verunreinigungen, die eben ihre Besonderheit, ihren Werth bedingen, nicht gereinigt werden können, nicht etwa überschritten wird.

Darin liegt zweifellos eine gewisse Inconsequenz, die sich aber damit rechtfertigen lässt, dass jene theureren Branntweinsorten in viel geringerer Menge genossen werden, als die gewöhnlichen Trinkbranntweine. Eine eventuelle schädliche Wirkung der Fuselöle wird daher bei diesen letzteren Branntweinen eher zu befürchten sein.

Eine Einigung der Fachleute betreffs des erwähnten Maasses ist bisher nicht erzielt worden, ebenso sind die Untersuchungsmethoden in den verschiedenen Ländern verschieden. Im Allgemeinen dürften sich folgende Regeln empfehlen, weil die Möglichkeit, an die Trinkbranntweine solche Anforderungen zu stellen, durch praktische Erfahrungen erwiesen ist.

Zum Nachweis der Aldehyde verwendet man am besten das von Windisch empfohlene salzsaure Metaphenylendiamin in 10%-iger, mit ausgekochtem Wasser frisch bereiteter Lösung, indem man von dieser circa 1 *ccm* zu 10 *ccm* des zu untersuchenden, in einer Eprouvette befindlichen Branntweines gibt. Man beobachtet nach Ablauf einer Stunde, ob Fluorescenz aufgetreten ist. Die Gelbfärbung allein ist nicht beweisend.

Nach dem Vorgang von E. Lang (Vorstand des Laboratoriums der Alkoholverwaltung in Bern) kann man diese Reaction auch zur quantitativen Bestimmung der Aldehyde verwenden, wenn man, unter Einhaltung vollkommen gleicher Versuchsbedingungen, die Reaction bezüglich ihrer Intensität mit den Reactionen vergleicht, welche gleichprocentige Alkohol-Wassergemische von bekanntem Gehalt an Aethylaldehyd geben. — So untersucht, soll der Branntwein, auf 100% Alkohol berechnet, nicht mehr als 0·01% Aldehyd enthalten.

Was speciell das Furfurol (Aldehyd der Brenzschleimsäure) anbelangt, so kann gefordert werden, dass es mit Hilfe der Anilin-Salzsäure-Reaction (rothe Färbung) nicht nachweisbar sein soll. Da ein Ueberschuss von Salzsäure zu vermeiden ist (indem leicht eine Furfurolreaction vorgetäuscht werden könnte), ist zu empfehlen, sich an bestimmte Verhältnisse, z. B. nach Windisch 3 Tropfen Anilin und 1 Tropfen concentrirter Salzsäure, oder 10 Tropfen Anilin und 3 Tropfen concentrirter Salzsäure, zu halten. Zur Bestimmung der alkoholischen Verunreinigungen (der eigentlichen Fuselöle) dient jetzt allgemein die Methode von Röse, in der Modification von Stutzer-Reitmair, mit dem von Herzberg modificirten Apparate.

Eine ausführliche Beschreibung dieser Methode (eine kurze wäre werthlos) gestattet der hier zur Verfügung stehende Raum nicht. Man findet sie in den verschiedenen neueren Lehr- und Handbüchern über Lebensmitteluntersuchungen; am ausführlichsten und genauesten in einer Publication von Sell im 4. Bande der „Arbeiten aus dem kaiserlichen Reichsgesundheitsamte“ (p. 128—157).

Man kann fordern, dass ein gewöhnlicher Trinkbranntwein, so untersucht, auf 100% Alkohol gerechnet nicht mehr als etwa 0·2% alkoholische Verunreinigungen (Fuselöle) enthalten soll.

Proben zum Nachweis der Fuselöle sind noch folgende:

1. Man giesse in ein Weinglas etwas Spiritus, leere es wieder aus, schwenke das Glas einigemale hin und her und rieche dann dazu. Bei irgend grösseren Mengen wird sich besonders der Amylalkohol, der Hauptbestandtheil des Fuselöles, zu erkennen geben.

2. Man verdünne den zu untersuchenden Spiritus mit viel Wasser. Eine Trübung lässt Fuselöl vermuthen, doch kann sie auch von ätherischen Oelen herrühren und tritt überhaupt nur dann auf, wenn sehr viel Fuselöl vorhanden ist.

3. Mengt man gleiche Theile des zu prüfenden Branntweines mit concentrirter reiner Schwefelsäure und schüttelt durch, so tritt bei Gegenwart von Fuselöl eine Färbung auf; anfangs gelb, dann braungelb. Gibt man dann noch mehr Spiritus zu, so geht die Farbe in röthlich-violett über und wird später auch grünlich.

Um den störenden Einfluss fremder, z. B. vom Materiale der Gefässe herrührender, nicht flüchtiger Bestandtheile zu vermeiden, sollen die Branntweine vor der Untersuchung auf Aldehyde und Fuselöl abdestillirt werden.

Von anderweitigen Verunreinigungen resp. Fälschungen der gewöhlichen Trinkbranntweine, seien zunächst die selten fehlenden Spuren von Kupfer erwähnt. Sie rühren von den Destillationsapparaten her und dürften vom hygienischen Gesichtspunkt ganz bedeutungslos sein. Dasselbe gilt wohl von den Spuren von schwefliger Säure oder Schwefelwasserstoff, die man in Branntweinen gefunden hat.

Verfälscht wird der Branntwein mit den sogenannten „Branntweinverstärkungsmitteln“, Auszüge von Paprika, Pfeffer etc., welche man oft in Zeitungsinseraten ganz ungenirt empfohlen findet. Es wird dem Branntweinhändler eine „Ersparnis“ von so und soviel Alkohol vorgerechnet.

So unglaublich es klingen mag, so ist es doch Thatsache, dass unter jenen „Branntweinverstärkungsmitteln“ auch schon eine 30 procentige Schwefelsäure gefunden wurde. Wir kennen die Gebrauchsanweisung nicht, die zu diesem Mittel geliefert wurde, doch ist es wahrscheinlich, dass zu einem Liter Branntwein eine erkleckliche Anzahl von Cubikcentimetern zu verwenden wären. (Ueber den Nachweis dieser verschiedenen Fälschungsmittel siehe Kapitel „Essig“.)

Ein weiteres, nicht selten gebrauchtes Mittel um einen höheren Alkoholgehalt des Branntweines vorzutäuschen, ist der Aether (Schwefeläther), welcher gewöhnlich in Form der sogenannten „Hoffmann'schen Tropfen“ angewendet wird.

Um den Aether oder eigentlich um eine leichter flüchtige und entzündliche Substanz als es der Alkohol ist, nachzuweisen, kann man vom fraglichen Branntwein unter Anwendung einer guten Kühlung ein Zehntel in einen gut verschliessbaren Glascylinder abdestilliren, zum Destillat gibt man die doppelte Menge 17—18 C-gradiges Wasser, schüttelt bei aufgesetztem Stöpsel gut durch, lässt ganz kurze Zeit, 1—2 Minuten stehen, entfernt den Stöpsel und bringt ein brennendes Zündhölzchen an die Oeffnung. Bei Anwesenheit von Aether, schlägt die Flamme in den Cylinder, oft bis an die Oberfläche der Flüssigkeit. Den Cylinder soll man so gross wählen, dass die Flüssigkeit nur die Hälfte, oder zwei Drittel des Raumes einnehme.

Versuche haben gezeigt, dass 1 Th. 98%igen Alkohols, mit 2 Th. 17—18 gradigem Wasser geschüttelt, unter den oben erwähnten Bedingungen kein enflammendes Gasgemenge gibt, wohl aber dann, wenn das Gemenge 2—3 Tropfen Aether enthält.

Cognac. Zu den weitest verbreiteten feineren Branntweinsorten gehört gegenwärtig der Cognac. Ursprünglich verstand man unter Cognac in der Umgebung der gleichnamigen französischen Stadt durch Destillation aus Wein bereitete und durch längere Zeit, oft viele Jahre, in kleinen Eichenfässern abgelegene Getränke. Jetzt ist der Name Cognac eine Bezeichnung für einen gewissen Branntweintypus geworden, ohne Rücksicht auf den Ort seiner Erzeugung, wie das ja z. B. auch beim Champagner-Wein der Fall ist.

Soviel sollte man aber immerhin fordern, dass das Getränke, welches man Cognac nennt, durch Destillation aus Wein erzeugt, also ein wirklicher Weinsprit sei. Dies ist aber bei der überwiegenden Menge des im europäi-

schen Handel vorkommenden „Cognac" nicht der Fall; zum mindesten hat man es in den meisten Fällen mit Gemischen aus Weinsprit und Industriesprit zu thun. Wie schon eingangs dieses Capitels erwähnt, begegnet die Beurtheilung des Cognacs und ähnlicher Branntweinsorten (auf Grund chemischer Untersuchungen) sehr grossen Schwierigkeiten; nur in gewissen, schon oben angedeuteten Fällen, — nämlich dann, wenn zur Bereitung des Cognacs auf dem sogenannten „kalten Weg" sehr reiner Spiritus verwendet wurde, wird man mit ziemlicher Bestimmtheit sagen können, dass der Cognac nicht echt sei.

Ausser den Fuselölen und Aldehyden, deren Abwesenheit also den Cognac verdächtig macht, enthält das Weindestillat, also auch der wirkliche Cognac, nicht unbeträchtliche Mengen flüchtiger Säuren, mindestens 0·03, aber gewöhnlich über 0·05, ja bis zu 0·1% (auf Essigsäure berechnet). Die Falsificate enthalten sehr häufig gar keine Säure. Der reine Industriespiritus ist eben gewöhnlich nicht sauer. Es ist daher ganz unrichtig, wenn manche Pharmacopöen, z. B. auch die 7. Auflage der Pharmacopoea austriaca vorschreiben, dass der Cognac neutral und fast frei von Amylalkohol (Fuselöl) sein soll.

In anderen Fällen wird man sich bei der Beurtheilung der Echtheit auf den Geruch und Geschmack verlassen müssen. Die Frage, ob man es mit einem Gemenge von echtem Cognac und Spiritus zu thun hat, dürfte in der Regel überhaupt nicht zu beantworten sein.

Auf Fuselöle, Aldehyde und flüchtige Säuren prüft man den destillirten Cognac so wie die vorher erwähnten Branntweine.

Die gewöhnliche, ziemlich nichtssagende Untersuchung, wie sie gegenwärtig in den verschiedenen Laboratorien üblich ist, erstreckt sich meistens auf die Bestimmung des Alkoholgehaltes (derselbe ist gewöhnlich zwischen 50—60 Vol. %), des fixen Rückstandes (Extract) und der Asche.

Wären die echten Cognacsorten nichts anderes als reine Weindestillate, so würde der fixe Rückstand nur sehr wenig betragen, nicht mehr als was die alkoholische Flüssigkeit aus dem Holz des Fasses aufzunehmen vermag, also einige hundertstel Procent. Thatsächlich verhält sich die Sache aber so, dass man dem Cognac — auch dem echten — meistens etwas Zucker zusetzt, um ihm einen milderen Geschmack zu geben. Auch die beliebtere dunkle Färbung wird sehr häufig künstlich mit Caramel erzeugt oder verstärkt. — Da also selbst der echte Cognac des Handels sehr oft kein unverändertes, sondern ein mit Zusätzen versehenes Weindestillat ist, so ergibt sich die Werthlosigkeit einer Extractbestimmung ohne weiteres.

Wichtiger ist der Nachweis von Gerbstoff, der nicht fehlen darf, weil beim längeren Lagern des Weinsprits in den Cognacfässern immer etwas Gerbstoff aus dem Holze aufgenommen wird, jenes Lagern aber für die Bereitung des Cognac etwas Wesentliches ist.

Lässt sich mit Hilfe der bekannten Eisenreaction kein Gerbstoff nachweisen — was bei Kunstproducten oft der Fall ist —, so hat man das Recht, auf ein solches zu schliessen.

Dass aber die Gegenwart von Gerbstoff, sowie die anderer im Cognac vorkommender Stoffe, die Echtheit eines Cognac nicht beweist, versteht sich von selbst.

Liqueure sind reichlich mit Zucker, mitunter auch mit Glycerin versetzte, mit Pflanzenextracten oder ätherischen Oelen, sowie auch mit Fruchtäthern gewürzte, beziehungsweise aromatisirte, meistens auch künstlich gefärbte Branntweine.

Die zur Bereitung der verschiedenen Liqueure dienenden sogenannten „Essenzen" sind spirituöse Lösungen jener oben bezeichneten gewürzhaften und aromatisirenden Substanzen. Solche Essenzen werden aber nicht nur zur

Liqueurbereitung, sondern auch zur Fabrikation von künstlichem Cognac, Rum etc. verwendet.

Die Untersuchung der Liqueure berücksichtigt zunächst die gewöhnlichen Verunreinigungen des Spiritus resp. des Branntweines, erstreckt sich aber bei gefärbten Flüssigkeiten auch auf die Farbstoffe, mitunter auch auf die Riechstoffe, (wie in den Fällen, wo man bei einem Geruch nach bitteren Mandeln etwa die Anwesenheit von Mirbanöl [Nitrobenzol] vermuthet), endlich auf den Nachweis von Saccharin.

Der Gebrauch von Theerfarbstoffen zur Färbung von Liqueuren, sowie von Nahrungs- und Genussmitteln überhaupt, sollte verboten werden und ist in Ungarn auch thatsächlich verboten. Man weiss über die Wirkung dieser Stoffe auf den Organismus viel zu wenig. Soviel ist sicher, dass man entschieden giftige Theerfarbstoffe kennt.

Bedenkt man, dass fortwährend neue derartige Farbstoffe oder Farbstoffgemenge in den Handel gebracht werden und dass es nicht einmal möglich ist mit Sicherheit deren Erkennungsmittel (Reactionen), geschweige denn ihre physiologische Wirkung sofort festzustellen, so wird man gewiss Anstand nehmen mit der Erlaubnis, Theerfarbstoffe zu verwenden, so liberal zu sein, wie man es z. B. in Deutschland ist, wo man genug gethan zu haben glaubt, wenn man ein paar notorisch giftige Farbstoffe verbietet.

Man scheint dort der Ansicht zu sein, dass es schicklich ist von einem Theerfarbstoff, ebenso wie von einem Menschen, immer das Beste vorauszusetzen und beide nur dann zu verurtheilen, wenn ihre Bösartigkeit unzweifelhaft erwiesen ist.

Uns scheint es, als wenn der bei Theerfarbstoffen immer gerechtfertigte Verdacht genügen würde sie — besonders bei ihrer leichten Entbehrlichkeit — selbst dann auszuschliessen, wenn einzelne wirklich absolut unschädlich wären, aus dem einfachen Grunde, weil ihre Erkennung, besonders in Gemengen verschiedener Theerfarbstoffe, ganz bedeutenden Schwierigkeiten begegnet.

Denaturirter Alkohol. Es wird an den Sachverständigen nicht selten die Frage gestellt, ob ein Branntwein aus denaturirtem Alkohol bereitet wurde, oder ob er wenigstens solchen enthält.

Das allgemeine Denaturirungsmittel besteht in Oesterreich-Ungarn aus Pyridinbasen und Holzgeist (letzterer mit einem bestimmten Gehalt an Brom aufnehmenden Bestandtheilen), ferner aus Phenolphtaleïn, welches dem Alkohol zugesetzt wird um ihn leichter kenntlich zu machen.

Nimmt also ein Branntwein, nach Zusatz eines Alkalis rothe Färbung an, so ist er verdächtig.

Zum Nachweis des Pyridins bedient man sich einer 5-procentigen wässerigen Cadmiumchloridlösung, welche in pyridinhaltigem Alkohol nach einigem Schütteln einen voluminösen, krystallinischen Niederschlag erzeugt.

Das Bromaufnahmsvermögen des zu untersuchenden Alkohols zu bestimmen, führt nicht zum Ziele.

Es soll bemerkt werden, dass es Mittel gibt, die zur Denaturirung dienenden Körper vom Alkohol wieder zu trennen, Mittel, welche den betreffenden Kreisen ganz gut bekannt sind. Es ist selbstverständlich, dass in einem solchen Falle von einer erfolgreichen Prüfung auf Denaturirungsmittel nicht mehr die Rede sein kann.

Kaffee.

Kaffeebohnen. Die gröbste Art der Fälschung besteht in der Imitation der Kaffeebohnen, die vor einigen Jahren ziemlich schwunghaft betrieben wurde, jetzt aber, dank dem energischen Einschreiten der Behörden, wohl schon zu den Seltenheiten gehören wird. Die Imitationen aus Teig (Mehlteig) waren mitunter bei oberflächlicher Besichtigung recht täuschend, besonders, wenn sie echten Kaffeebohnen beigemischt waren, aber, bei etwas genauerem

Zusehen doch auch von Laien leicht zu erkennen. Es sollen auch Imitationen aus Thon u. dergl. vorgekommen sein.

Eine andere grobe Fälschung bestand darin, dass man den Kaffeebohnen geröstete Lupinen beimengte.

Der Kaffee wird ferner gefälscht oder verunreinigt, theils, um ihm eine schönere Farbe zu geben, theils, um sein Gewicht zu vermehren. Man färbt besonders havarirten Kaffee bläulichgrün, grün oder gelb mit Indigo, Berlinerblau, Curcuma, chromsaurem Blei etc. oder indem man ihn mit Bleikugeln in Fässern rollt.

Eine Färbung mit Indigo erkennt man, indem man die Bohnen mit Chloroform auszieht, welches blau gefärbt wird. Das gelbe Curcuma wird durch Alkalien braun gefärbt. Berlinerblau lässt sich mit einer Lösung von kohlensaurem Kali extrahiren und aus der Lösung mit Salzsäure mit blauer Farbe ausfälen. Das Chromgelb kann mit Kalilauge in Lösung gebracht werden, undl in dieser Lösung das Blei mit Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden.

Der Bleiüberzug, welcher sich auf den Bohnen, beim schon erwähnten Rollen mit Bleikugeln bildet, löst sich in verdünnter Salpetersäure. In dieser Lösung kann dann unmittelbar das Blei nachgewiesen werden.

Ein beliebtes Mittel, den gebrannten Kaffeebohnen ein besseres Aussehen zu geben, ist das sogenannte Glasiren, welches darin besteht, dass man die Bohnen vor dem Brennen mit einer Zuckerlösung benetzt. Dieses Glasiren geschieht aber auch, um das Gewicht der Bohnen zu vermehren; die Zunahme kann 6—7% betragen. Die glasirten Bohnen erkennt man schon an ihrem Glanz.

Gemahlener Kaffee. Der gemahlene Kaffee ist natürlich noch geeigneter um gefälscht zu werden. Es kann das mit Thon, Sand oder Mehl u. dergl., aber auch mit sogenannten Kaffeesurrogaten geschehen. Die ersteren erkennt man leicht, indem man den gebrannten und gemahlenen Kaffee in ein Glas Wasser schüttet und einige Minuten umrührt; die Kaffeepartikelchen steigen an die Oberfläche des Wassers, die Verunreinigungen sinken zu Boden. Auch die Kaffeesurrogate, wie Cichorie und Feigenkaffee, sinken zu Boden, färben aber das Wasser gleichzeitig auffallend stark, während reiner gemahlener Kaffee demselben nur eine schwach bräunliche Farbe ertheilt. Die Färbung ist allerdings stärker, wenn der gemahlene Kaffee aus glasirten Bohnen bereitet wurde, aber doch nie so stark rothbraun, wie bei Kaffeesurrogaten.

Thee.

Der Thee kommt als grüner, gelber oder schwarzer Thee in den Handel und wird häufig mit Blättern anderer Pflanzen gefälscht. Eine solche Fälschung kann aber leicht erkannt werden, wenn man die im Wasser eingeweichten Blätter ausbreitet, deren Form, Aderverlauf, Zahnung (gesägter Rand) etc. mit der Lupe oder bei schwacher Vergrösserung mit dem Mikroskop untersucht. Besonders charakteristisch sind die Schlingen, welche die Blattadern in der Nähe des Randes bilden. Die Seitenrippen sind nämlich bogenartig mit einander verbunden.

Eine sehr gebräuchliche und schwierig nachweisbare Fälschung besteht darin, dass man dem Thee bereits gebrauchte Theeblätter zumengt. Würde man es nur mit solchen extrahirten Blättern zu thun haben, so könnte die Bestimmung der Menge der in Wasser löslichen Bestandtheile, sowie des Theïns noch eher zu einem Resultat führen. Bei Gemengen aber wird man Schwierigkeiten haben, weil die Menge jener Bestandtheile schon unter normalen Verhältnissen beträchtlichen Schwankungen unterworfen ist.

Es soll noch bemerkt werden, dass die verschiedenen Theesorten angeblich schon in ihrer Heimat Zusätze verschiedener aromatischer Stoffe

und wohlriechender Blüthen erfahren. Auch sollen sie schon dort, wie der grüne Thee, künstlich gefärbt werden.

Die Färbemittel sind ähnliche, wie solche auch beim Kaffee benützt werden.

Cacao und Chokolade.

Eine Fälschung des Cacao ist dem Schreiber dieses bisher noch nicht vorgekommen, wohl darum, weil dieses wichtige Nahrungs- und Genussmittel von einigen renommirten grossen Fabriken, in wohlverschlossenen Büchsen in den Handel gebracht wird. Es wird jedoch behauptet, dass Fälschungen mit stärkemehlhaltigen Substanzen (Nachweis weiter unten) und besonders mit gepulverten Cacaoschalen nicht ungewöhnlich sind. Letztere erkennt man unter dem Mikroskope an den grossen, getüpfelten Zellen und an den Spiralgefässsen der Gefässbündel. Manche Nahrungsmittelchemiker sind geneigt die Soda oder Pottasche, welche jetzt statt der früher gebräuchlichen Magnesia zum sogenannten „Aufschliessen", Löslichmachen (richtiger wohl Quellungsfähigmachen) des Cacao verwendet wird, in gesundheitlicher Beziehung für nicht ganz gleichgiltig zu halten, doch ist ein nachtheiliger Einfluss der im Handel befindlichen Cacaosorten auf die Verdauung bisher nicht beobachtet worden.

Auch die früher angeblich häufigen Fälschungen der Chokolade scheinen nun selten geworden zu sein, doch wird angegeben, dass solche, besonders mit Mehl, oder überhaupt stärkemehlhaltigen Substanzen, mitunter noch vorkommen.

Man empfiehlt zum Nachweis einer solchen Verfälschung die mikroskopische Untersuchung (die Stärkekörner des Cacao sind sehr klein), das Ausziehen mit warmem Wasser und Prüfung des wässerigen Auszuges mit Jod. Die Cacaostärke lässt sich schwer verkleistern und extrahiren. Eine intensive Jodreaction ist also verdächtig.

Eine Aschenbestimmung wird sowohl für die Beurtheilung des Cacao, als der Chokolade, brauchbare Anhaltspunkte geben. Bei Cacao findet man 3—5, bei Chokolade 1—2% Asche. Ein beträchtlich höherer Gehalt erweckt den Verdacht auf Verfälschung mit mineralischen Stoffen, oder mit Cacaoschalen. Die Asche der letzteren enthält mitunter 50% Kieselsäure.

Gewürze.

Eine Verfälschung kommt vorzüglich bei gepulverten oder gemahlenen Gewürzen vor und ist überhaupt in vielen Fällen nur bei solchen möglich. Verwendet werden zu solchen Fälschungen die verschiedensten Dinge, deren Farbe mit derjenigen des zu fälschenden Objectes übereinstimmt, es ist daher auch gar nicht möglich, sie alle anzuführen. Besonders zu erwähnen wäre die Fälschung mit schon extrahirten Gewürzen.

Mit Fälschungsmitteln für die gebräuchlichsten Gewürze, wie Pfeffer und Zimmt, wurde vor einiger Zeit geradezu ein schwunghafter Handel betrieben. Ein am budapester Hauptzollamte detenirtes „Pfeffersurrogat" bestand aus entfettetem Palmkernmehl, mit einem schwarzen, torfartigen Pulver gemischt. Das „Zimmtsurrogat" war mit Ocker gemengtes Palmkernmehl.

Sehr gute Dienste leistet bei der Prüfung gefälschter Gewürze das Schlämmen derselben mit Wasser; es gelingt so gewöhnlich, das Pulver mechanisch in seine Bestandtheile zu zerlegen, da diese von ungleichem spec. Gewichte sind.

Die fernere Untersuchung ist hauptsächlich eine mikroskopische und wird nur dann einigermaassen sichere Resultate geben, wenn man das zu prüfende Gewürz mit zweifellos reinen Materialien vergleicht.

Die chemische Untersuchung beschränkt sich auf die Bestimmung der Menge des alkoholischen Auszugs und des Aschengehalts. In anderen Fällen

wird man auch die Gegenwart, wohl auch die Menge irgend eines charakteristischen Bestandtheiles (z. B. das Vanillin in der Vanille) und des ätherischen Oeles zu bestimmen suchen. Mitunter können Reactionen Anhaltspunkte bieten, die man mit den Farbstoffen der Gewürze vornimmt.

Zur Bestimmung des alkoholischen Extractes werden 5—6 *g* der lufttrockenen Substanz mit 90-procentigem Alkohol extrahirt, der Rückstand von Alkohol befreit, und nach mindestens 1-stündigem Stehen an der Luft gewogen. Die Differenz wird als Extractmenge berechnet.

Die Bestimmung der Asche geschieht mit 1—2 *g* Substanz.

Man muss jedoch im Allgemeinen sagen, dass die chemische Untersuchung der Gewürze keine genügenden Anhaltspunkte bietet; die Menge der einzelnen Bestandtheile, selbst der Aschegehalt, sind zu grossen Schwankungen unterworfen.

Pfeffer (schwarzer Pfeffer). Alkoholisches Extract 21—26 Procent, Asche 3—6 Procent, Piperingehalt 5—8 Procent. Zur Bestimmung des Piperin mischt man nach Cazeneuve und Caillol 10 *g* gepulverten Pfeffers mit seinem zweifachen Gewichte gelöschten Kalkes und mit Wasser, bis ein dünner Brei entsteht; das Gemenge erhitzt man $^1/_4$ Stunde zum Sieden. Dann wird im Wasserbade eingetrocknet und das zerriebene trockene Pulver mit Aether extrahirt, nach dessen Verdunsten (in einer tarirten Schale) schwachgelblich gefärbte Piperinkrystalle zurückbleiben, die man direct wägen kann.

Nicht nur der gemahlene Pfeffer, auch die Pfefferkörner (Früchte) werden gefälscht, aus Brodteig oder Steinchen imitirt. Im Wasser sinken diese sofort unter, während echter Pfeffer längere Zeit schwimmt. Das echte Pfefferkorn ist dunkelbraun und seine Oberfläche sieht aus wie mit einem feinen Netzwerk überzogen. Auf dem Durchschnitt sehen wir eine ziemlich dicke, braune äussere Schichte, dann folgt ein etwas ins Grünliche spielender Ring, dann ein lichter Kern, in dessen Mitte in der Regel eine Spalte, oder ein Loch zu sehen ist. — Auch die imitirten Pfefferkörner können mit Pfefferöl oder Pfefferextract bereitet werden. Der scharfe Geschmack allein ist daher nicht ganz maassgebend, wenn er auch gewöhnlich viel schwächer ist, als der des echten Pfeffers.

Paprika (Cayennepfeffer) enthält bis zu 5 Procent Asche. Unter dem Mikroskope sieht man bei Zusatz eines Tropfen Wassers rothgefärbte Oeltröpfchen, die besonders bei reifem, intensiv rothem (Rosen-) Paprika reichlich vorhanden sind. Bei weniger reifem, der dann gewöhnlich bräunlichgelb gefärbt ist, sind sie seltener und meist schwach gefärbt.

Eine vom gewöhnlichen etwas abweichende Beschaffenheit hat der sogenannte „Türkische Paprika". Die Farbe ist viel dünkler, bräunlich roth. Er fühlt sich mitunter geradezu fettig an und macht beim Liegen auf Papier intensive, braunroth gefärbte Fettflecke. Er bildet kein leichtes, streubares, trockenes Pulver wie gewöhnlicher Paprika, sondern eine feuchte, mehr zum Zusammenballen geneigte, hie und da krümlige Masse. Der Geruch ist auffallend; als wenn der Paprika geräuchert worden wäre. Der Aschegehalt ist hoch 7—8 $^0/_0$. Bei der mikroskopischen Untersuchung erweist er sich ausserordentlich reich an den charakteristischen rothen Oeltröpfchen.

Der Paprika wird sehr häufig und auf die mannigfaltigste Art gefälscht. Ziegelmehl ist als Beschwerungsmittel sehr beliebt, aber wir haben auch schon Mennige gefunden! Eine Aschenbestimmung und Aschenuntersuchung wird solche Fälschungen sehr leicht entdecken lassen. Es ist schon sehr verdächtig, wenn sich die Asche in verd. Salzsäure nicht leicht und fast vollständig löst. — Auf Blei wird man die salpetersaure Lösung der Asche (mit Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff weisser, bezw. schwarzer Niederschlag) prüfen.

Auch mit Kochsalz wird der Paprika manchmal gefälscht, obwohl man glauben sollte, dass dies ein ziemlich unzweckmässiges Fälschungsmittel wäre.

Manchmal werden dem Paprika zerriebene Farbhölzer beigemengt z. B. Fernambuk. Eine Prüfung unter dem Mikroskop lässt solche Zusätze leicht erkennen. Gewöhnlich sieht man die fremden Bestandtheile schon mit der Lupe.

Auch ein Färben mit Theerfarbstoffen wird beobachtet. — Sind grössere Mengen vorhanden, so erkennt man sie sehr leicht in den filtrirten kalten wässrigen oder alkoholischen (mit verdünntem Alkohol) Auszügen. Der reine Paprika färbt diese Flüssigkeiten in der Kälte nur unbedeutend gelblich. — Die Lösungen der hier in Betracht kommenden rothen Theerfarbstoffe zeigen charakteristische Absorptionsspectra. Gewöhnlich sieht man starke Absorptionsstreifen in den mittleren Partieen (grün und blau) des Spectrums.

Zum Nachweis von sehr geringen Mengen von Fuchsin und ähnlichen Theerfarbstoffen empfehlen sich folgende Wege:

1—2 *g* der gut durchgemischten Probe werden mit starkem (94-procentigem) Alkohol im Wasserbade unter öfterem Umschütteln 5—10 Minuten lang gekocht. Man filtrirt ab, wäscht einige Male mit Alkohol nach und verdunstet das alkoholische Filtrat in einer Porzellanschale im Wasserbade.

Der Rückstand enthält den Farbstoff des Paprika, sowie eventuell vorhandenes Fuchsin. Uebergiesst man nun den völlig trockenen Rückstand mit etwas Aether, so löst sich anfangs nur der Paprikafarbstoff mit gelber Farbe und zwar mit grösster Leichtigkeit. Ist die Menge dieses Farbstoffes sehr bedeutend, wie bei dem türkischen Paprika, so muss man einigemale frischen Aether aufgiessen, bis aller Farbstoff entfernt ist. Am Boden der Schale bleibt das reine, violettröthliche Fuchsin, welches sich in Aether nur langsam mit violettröthlicher Farbe löst. Man kann mit diesem Rückstand nun weitere Identitätsreactionen vornehmen.

Man kann den Versuch auch so ausführen, dass man den Rückstand vom alkoholischen Auszug mit warmem Ammoniakwasser aufnimmt, filtrirt, das Filtrat mit Aether ausschüttelt und den abgeschiedenen Aether mit etwas weisser, reiner Stickwolle unter Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure auf dem Wasserbade verdunstet. Durch diese Procedur wird der grösste Theil des Paprikafarbstoffes zurückgehalten, so dass die ätherische Lösung davon nur mehr sehr wenig enthält. Sollte die gefärbte Wolle jedoch noch immer einen Stich ins Gelbe zeigen, so genügt es, dieselbe einigemal mit Aether abzuspülen.

Zimmt. Alkoholisches Extract 23—29 Procent. Asche höchstens 4,5 Procent. Charakteristisch ist der hohe Mangangehalt der Asche. Man pflegt dem Zimmt häufig Mandelkleie zuzusetzen, angeblich um das Stäuben beim Stossen zu vermeiden.

Gewürznelken. Alkoholisches Extract 32—50 Procent. Aetherisches Oel 9—21 Procent (letzteres wird durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnen, das Destillat mit Aether geschüttelt, der Aether abgedunstet und der Rückstand gewogen). Asche 4—5, höchstens 6 Procent.

Nelkenpfeffer (Piment). Alkohol. Extract 28—40 Procent. Asche 2,5—5 Procent.

Muskatnüsse. Alkohol. Extract 32—37 Procent (Schwefelkohlenstoff extrahirt 30—40 Procent). Asche höchstens 4 Procent.

Muskatblüthe. Alkohol. Extract 35—45 Procent. Asche 2 Procent.

Vanille. Asche 4—5 Procent. Vanillin nach Haarmann und Tiemann 1.69—2.75, also durchschnittlich etwa 2 Procent.

Man bestimmt das Vanillin nach Haarmann und Tiemann wie folgt: 30—50 *g* feinzerschnittener Vanilleschoten werden wiederholt mit Aether extrahirt (1—1½ *l*), der dann bis auf 150—200 *ccm* abdestillirt wird. Der Rückstand wird mit 200 *ccm* eines Gemisches von gleichen Theilen Wasser und einer nahezu gesättigten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron, mit welchem sich das Vanillin als Aldehyd verbindet, versetzt, und gut durchge-

schüttelt. Man trennt die ätherische Lösung von der wässrigen durch einen Scheidetrichter. Die vereinigten wässrigen Lösungen, welche alles Vanillin enthalten, werden zur Reinigung nochmals mit Aether geschüttelt und dann vorsichtig mit einer verdünnten Schwefelsäure (9 Vol. Wasser und 3 Vol. conc. Schwefelsäure; auf je 100 *ccm* der verwendeten Hydrosulfitlösung braucht man 150 *ccm* dieser Schwefelsäure). Die letzten Antheile der bei dieser Operation sich entwickelnden schwefligen Säure treibt man durch Wasserdämpfe aus. Das auf solche Weise frei gemachte Vanillin wird durch 3—4maliges Ausschütteln mit je 100 *ccm* Aether der wässrigen Lösung entzogen, der Aether bis auf einen geringen Rest abdestillirt und dieser auf einem tarirten Uhrglase bei 15—20° C. vollkommen verdunstet, wobei das Vanillin auskrystallisirt und nach dem Trocknen über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht gewogen werden kann. Der Schmelzpunkt des Vanillin liegt bei 81° C.

Safran. Der Aschengehalt kann bis 10 Procent betragen. Mit concentrirter Schwefelsäure in einem Porzellanschälchen betupft, wird er blau; die Schwefelsäure selbst färbt sich prächtig blauviolett.

Ingwer. Alkohol. Extract 24—28 Procent. Asche höchstens 6 Procent.

Trinkwasser.

Bei der Untersuchung des Trinkwassers zum Zwecke der Beurtheilung vom hygienischen Standpunkte berücksichtigt man gewöhnlich Folgendes:

1. Das Aussehen. Gutes Trinkwasser soll vollkommen klar und farblos sein. — Die Trübungen sind allerdings sehr verschiedenen Charakters und demgemäss auch von verschiedener hygienischer Bedeutung, doch macht eine jede das Wasser unappetitlich.

Die gelblichen oder mehr bräunlichen Trübungen rühren der Hauptsache nach von Thon her. Man findet sie bei schlammführenden Flusswässern. Solcher Schlamm enthält neben Thon etwas Calciumcarbonat, Eisenoxydhydrat und sehr häufig eine grosse Menge von Infusorien. — Solcher Schlamm setzt sich bald ab.

Eine leichte, milchweisse Trübung oder Opalescenz kommt häufig auch bei guten weichen Brunnenwässern, auch aus sehr bedeutender Tiefe, z. B. im Wasser artesischer Brunnen, vor. Diese von fein geschlämmtem Thon herrührenden Trübungen setzen sich ausserordentlich schwer ab. — Die Substanz, welche solche Trübungen verursacht, ist in so geringer Menge vorhanden, dass sie in hygienischer Beziehung wohl bedeutungslos ist.

Eine andere Art von Trübung wird in Wässern, welche reich an Carbonaten der alkalischen Erden sind, durch das Entweichen der Kohlensäure und Ausfallen des Calcium- und Magnesiumcarbonats bedingt. Die Ausscheidung ist mehr körnig und setzt sich bald ab. Sie entsteht auch erst nach einigem Stehen des Wassers.

Ein nicht ganz farbloses, wenn auch noch so leicht gelblich gefärbtes Wasser ist, wenn auch nicht ohne Weiteres zu verwerfen, doch immerhin verdächtig, denn eine Färbung rührt gewöhnlich von organischen Substanzen her. — Mitunter — besonders in sumpfigen Gegenden — findet man selbst braungefärbte Brunnenwasser. Eine solche Färbung deutet auf einen ausserordentlich hohen Grad von Verunreinigung. Selbst stark verunreinigter Boden wird das Wasser nur selten so intensiv färben können.

Es sind vornehmlich Wassergewächse, Algen u. dgl., welche sich an den Brunnenwänden ansiedeln, dann absterbend sich zersetzen und ihre löslichen Zersetzungsproducte an das Brunnenwasser abgeben.

2. Geruch. Gutes Wasser soll geruchlos sein. Ein fauliger oder Sumpfgeruch macht es ungeniessbar. Ein leichter Geruch nach Schwefelwasserstoff, der sich sehr rasch verflüchtigt, ist aber mitunter auch bei sonst ganz guten Wässern aus artesischen Brunnen zu beobachten.

3. Gutes Wasser soll keinen auffallenden Geschmack besitzen. So ein ausgesprochener Geschmack kann vom Prävaliren einzelner Salze des Wassers herrühren, wird aber auch — wie z. B. der süssliche Geschmack vieler Grundwässer — von bisher nicht näher bekannten Bestandtheilen verursacht. In der Regel ist ein derartiges süssliches Wasser, auch nach seiner chemischen Zusammensetzung beurtheilt, ein schlechtes Trinkwasser.

4. Der Abdampfrückstand (bestimmt durch Verdampfen von 200 bis 500 *ccm* Wasser in einer tarirten Platinschale und Wägen des bei 150 bis 180° C getrockneten Rückstandes) ist bei gutem Trinkwasser erfahrungsgemäss nicht sehr gross und soll nicht mehr als circa 50 Theile in 100,000 Theilen oder 500 Milligr. im Liter betragen.

5. Der Glühverlust des Abdampfrückstandes (bestimmt nach Ersatz der beim Glühen entwichenen Kohlensäure der Carbonate der alkalischen Erden, durch schwaches Glühen mit Ammoniumcarbonat), soll nicht sehr gross sein. Beträgt derselbe bedeutend mehr als etwa 10% des Abdampfrückstandes, so hat man Grund auf eine zu grosse Menge organischer Verunreinigungen zu schliessen. Wichtiger vielleicht als die Grösse des Glühverlustes, ist die Beobachtung der Veränderung, welche der Trockenrückstand beim Erhitzen erleidet. Bei reinen Wässern bräunt er sich nur schwach, bei unreinen bräunt er sich stark und bei weiterem Erhitzen wird er auch ganz schwarz.

Bei stark verunreinigten Brunnenwässern aus der Nähe von Ställen oder Jauchegruben, bemerkt man beim Erhitzen des Abdampfrückstandes nicht selten einen charakteristischen, etwa an sublimirende Benzoësäure erinnernden Geruch.

6. Die Chloride. Die gebirgebildenden Gesteine und der Boden enthalten in der Regel nur unbedeutende Mengen von Chlorverbindungen. Daher wird das reine Quell-, Fluss- und Grundwasser ebenfalls nur wenig Chloride enthalten können, findet man also die Chlormenge beträchtlich hoch, etwa über 2—3·5 Theile in 100000 Theilen (20—35 *Mgr.* im Liter), so hat man Ursache an eine Verunreinigung des betreffenden Wassers — vielleicht mit thierischen Auswurfstoffen, welche reich an Chloriden sind — zu denken, vorausgesetzt, dass nicht nachweisbar ein Zufluss eines an Chloriden reichen Mineralwassers, oder geradezu ein Salzlager die abnorm hohe Chlormenge verursachen.

Bestimmt wird das Chlor durch Titrirung von 100 *ccm* Wasser mit $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung unter Zusatz von gelbem chromsauren Kali bis zur deutlich röthlichen Färbung. Sind organische Stoffe (welche Silberoxyd reduciren) in reichlicher Menge vorhanden, so müssen sie vorher durch Kochen mit ein paar Krystallen von übermangansaurem Kali zerstört und der Ueberschuss des letzteren durch Alkohol wieder entfernt resp. ausgefällt werden.

Auch die qualitative Prüfung mit chlorfreier Salpetersäure und Silbernitratlösung gestattet ein Urtheil über die Menge der Chloride.

Eine leichte Trübung ist nicht zu beanständen, ein sofort entstehender Niederschlag, oder auch nur eine dichte, milchige Trübung, ist verdächtig.

7. Ueber die hygienische Bedeutung der Sulfate ist ungefähr dasselbe zu sagen, wie über die der Chloride.

Die Schwefelsäure wird aus etwa 250 *ccm* Wasser oder mehr unter Zusatz von Salzsäure mit Chlorbaryumlösung ausgefällt, das schwefelsaure Baryum heiss abfiltrirt, getrocknet, geglüht und gewogen.

Die Menge der Sulfate lässt sich durch die qualitative Reaction mit Salzsäure und Chlorbaryum schätzen.

Eine leichte Trübung ist unverdächtig.

8. Ammoniak. Spuren von Ammoniak können ins Wasser auch schon mit den atmosphärischen Niederschlägen gelangen; bedeutende Mengen rühren aber von den Zersetzungsproducten stickstoffhältiger organischer Substanzen her.

Zum Nachweis werden 50—150 *ccm* Wasser mit 10 Tropfen offic. Natronlauge und 20 Tropfen Sodalösung versetzt und umgeschüttelt. Nach dem Absetzen des Kalkniederschlages überträgt man die klare Flüssigkeit in einen engen Cylinder von farblosem Glase, in welchem sie mindestens eine 15 *cm* hohe Schichte einnehmen muss. Man setzt nun 1 *ccm* NESSLER'sches Reagens zu und beobachtet nach dem Umrühren die Farbe der Flüssigkeit, indem man durch dieselbe von oben auf ein untergelegtes weisses Papier sieht. Ist die Farbe gelbroth bis roth, so ist ziemlich viel, ist sie nur schwach gelb oder schwach röthlich gelb, so sind nur Spuren von Ammoniak vorhanden.

Ein rother Niederschlag (Quecksilberammoniumjodid) deutet auf viel Ammoniak.

9. Salpetrige Säure und Salpetersäure. Ueber die Abstammung dieser Säuren ist ungefähr dasselbe zu sagen, wie über die des Ammoniaks. Spuren von salpetriger Säure können sich auch in den atmosphärischen Niederschlägen finden.

Während grössere Mengen von Ammoniak und salpetriger Säure entweder auf eine recentere Verunreinigung, oder auf eine mangelhafte Nitrificationskraft oder mangelhafte Durchlüftung des Bodens weisen, kann man aus der Gegenwart von Salpetersäure auf eine Verunreinigung älteren Datums, oder auf eine ausgibigere Oxydationskraft des Bodens schliessen. Beträchtliche Mengen von Ammoniak oder salpetriger Säure dürften daher eine, im Vergleich mit Salpetersäure ungünstigere Beurtheilung des Wassers rechtfertigen.

Zum Nachweis der salpetrigen Säure versetzt man 100 *ccm* Wasser mit 1 *ccm* reiner, etwa 30%-iger Schwefelsäure und fügt etwas Jodkaliumlösung (oder Jodzink) und etwas Stärkelösung hinzu. Blaufärbung zeigt salpetrige Säure an.

Man kann die Stärkelösung auch weglassen und die Flüssigkeit mit einigen Cubikcentimetern Chloroform tüchtig schütteln. Waren bedeutendere Mengen von salpetriger Säure vorhanden, so färbt sich das Chloroform deutlich violettroth. Spuren geben nur eine ganz schwache Rosafärbung.

Zum Nachweis der Salpetersäure verwendet man die Diphenylaminreaction (s. bei „Wein"), zur quantitativen Bestimmung am besten die Methode von SCHULZE-TIEMANN.

Gutes Trinkwasser soll nicht mehr als etwa 0·5 Theile Salpetersäure in 100·000 Theilen = 5 *mg* im Liter enthalten.

10. Albuminoïdstickstoff. In Wässern, welche mit stickstoffhaltigen organischen Materien verunreinigt sind, kann der Stickstoff ausser in Form von Ammoniak, salpetriger- oder Salpetersäure, auch noch als sogenannter Albuminoïdstickstoff vorhanden sein, wenn die Zersetzung jener organischen Stoffe noch nicht genügend weit vorgeschritten ist.

Zum Nachweis des Albuminoïdstickstoffes muss das präformirte Ammoniak erst verjagt werden; man verwendet zur Prüfung den Trockenrückstand und bestimmt in diesem den Stickstoff nach verschiedenen Methoden, die aber vielleicht noch nicht ganz einwurfsfrei genannt werden dürften.

11. Die Oxydirbarkeit des Wassers bietet einen wichtigen Anhaltspunkt für dessen Beurtheilung, da sie — vorausgesetzt, dass keine grösseren Mengen von Nitriten oder Schwefelverbindungen vorhanden — für ein Maass der gelösten organischen Substanzen gelten kann.

Man bestimmt sie nach der Methode SCHULZE-KUBEL durch Titriren mit Chamäleonlösung, die auf $^1/_{100}$ Normaloxalsäure eingestellt ist.

Man bereitet sich zunächst $^1/_{100}$ Normaloxalsäurelösung, indem man 0·63 *g* reine krystallisirte Oxalsäure in 1 *l* destillirten Wassers löst. Andererseits löst man 0·32—0·34 *g* käufliches, krystallisirtes Chamäleon in 1 *l* destillirten Wassers. Zur Feststellung des Wirkungswerthes dieser Chamäleonlösung versetzt man 100 *ccm* reinen destillirten Wassers in einem etwa 300 *ccm*

fassenden weithalsigen Kölbchen mit 5 *ccm* verdünnter Schwefelsäure und erhitzt zum Sieden. Darauf lässt man aus einer Bürette 3—4 *ccm* der Chamäleonlösung zufliessen, kocht 5—10 Minuten, entfernt dann vom Feuer und versetzt mit 10 *ccm* der $^1/_{100}$ Normaloxalsäurelösung. Endlich wird die entfärbte Flüssigkeit mit der Chamäleonlösung bis zur schwachen Röthung versetzt. Die verbrauchten Cubikcentimeter Chamäleonlösung entsprechen genau 6·3 *mg* Oxalsäure und enthalten genau 3·16 *mg* Chamäleon. Diese enthalten wieder genau 0·8 *mg* zu Oxydationen verwendbaren Sauerstoffes.

Zur Ausführung des Versuches werden 100 *ccm* des zu prüfenden Wassers in einem 300 *ccm* fassenden Kölbchen mit 5 *ccm* verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. zu 3 Vol.) und mit der oben beschriebenen Chamäleonlösung in solcher Menge versetzt, dass die Flüssigkeit stark roth gefärbt erscheint und die Färbung auch bei dem nun folgenden Kochen nicht verschwindet. Nachdem man nun die Flüssigkeit etwa 5 Minuten im Sieden erhalten hat, setzt man 10 *ccm* der oben erwähnten $^1/_{100}$ Normaloxalsäure zu und titrirt die dadurch farblos gewordene Flüssigkeit mit Chamäleonlösung bis zur schwachen Röthung.

Man zieht von der Gesammtmenge der bei dem Versuche hinzugesetzten Cubikcentimeter Chamäleonlösung diejenige Anzahl Cubikcentimeter Chamäleonlösung ab, die nach obiger Titerstellung von 10 *ccm* der zugesetzten Oxalsäurelösung in Anspruch genommen werden, und multiplicirt die Differenz in Cubikcentimetern mit $\frac{3·16}{x}$, wenn man die Theile übermangansauren Kalis, mit $\frac{0·8}{x}$, wenn man die Theile Sauerstoffes erfahren will, welche zur Oxydation der in 100000 Theilen Wasser vorkommenden organischen Substanzen nothwendig sind, wobei x die Cubikcentimeter Chamäleonlösung bezeichnet, welche von 10 *ccm* $^1/_{100}$ Normaloxalsäure in Anspruch genommen werden. (Kubel.)

100000 Theile eines guten Trinkwassers sollen zur Oxydation nicht mehr als 0·6—1·0 Theil übermangansauren Kalis benöthigen.

12. Härte des Wassers. Man nennt harte Wasser solche, welche Kalk oder Magnesia oder beide in grösserer Menge enthalten. Es folgt daraus, dass eine Härtebestimmung des Wassers nichts anderes ist, als die Bestimmung der darin enthaltenen Kalk- oder Magnesiamenge.

Das Princip der hier anzuführenden Methode (Clark-Wilson) ist folgendes:

Wird eine Lösung von Kaliseife (fettsaures Kali) mit einer Flüssigkeit zusammengebracht, die Kalk- oder Magnesiasalze enthält, so wird die Seife in der Weise zersetzt, dass sich eine Kalk- oder Magnesiaseife bildet. Das Kali, welches früher an die fette Säure gebunden war, tritt hingegen an diejenige Säure, welche früher mit dem Kalk oder der Magnesia ein Salz gebildet hatte. Würden wir z. B. zu einem gyps-(schwefelsaures Calcium)haltigen Wasser eine Lösung von Kaliseife geben, so entstünde Kalkseife und schwefelsaures Kali. Die zugefügte Kaliseife wird so lange fort und fort zersetzt, so lange das Wasser noch Kalk oder Magnesiasalze enthält. Wie erkennt man nun den Punkt, bei dem diese Zersetzung aufhört? Auf folgende Weise: So oft man einige Tropfen der Seifenlösung zugefügt hat, schüttelt man die Flüssigkeit tüchtig durch; wird die Seife noch zersetzt, so bildet sich nur ein schwacher, nicht bleibender Schaum, da eine Kalk- oder Magnesiaseife nur schwach schäumt, in dem Augenblicke jedoch, in welchem unzersetzte Kaliseife in der Flüssigkeit vorhanden ist, schäumt dieselbe beim Schütteln stark und gibt einen dichten, lange Zeit bleibenden Schaum. Es ist also klar, dass man sich nur eine titrirte Seifenlösung, d. h. eine solche zu verschaffen hat, von der man weiss, dass x *ccm*, y *mg* Kalk oder Magnesia entsprechen, um den Gehalt eines jeden Wassers an Kalk oder Magnesia, resp. um dessen Härte bestimmen zu können.

Aus dem Vorhergegangenen ist aber auch ersichtlich, dass diese Härtebestimmung nur die Gesammtmenge der alkalischen Erden, resp. des Kalkes und der Magnesia erkennen lässt, dass wir aber nicht aussagen können, wie viel vom einen oder vom andern Körper vorhanden ist.

Was die zur Ausführung der Härtebestimmung nöthige Seifenlösung betrifft, so wird sie so gestellt, dass 36 *ccm* derselben genau 12 Milligrammen Kalk entsprechen. Dies geschieht auf folgende Weise: Zuerst bereitet man eine Lösung von bestimmtem Kalkgehalt. Man löst 0·215 *g* reinen gepulverten Kalkspath in verdünnter Salzsäure, verdampft die Lösung auf dem Wasserbade bis zur staubigen Trockne, nimmt den Rückstand in destillirtem Wasser auf und verdünnt die Lösung genau bis zum Liter. 100 *ccm* derselben enthalten genau die 12 Theilen Kalk entsprechende Menge neutrales Calciumchlorid.

Die Seifenlösung wird auf folgende Weise bereitet: 150 Theile Bleipflaster werden auf dem Wasserbade erweicht und mit 40 Theilen reinem kohlensauren Kali verrieben, bis eine völlig gleichförmige Masse entstanden ist. Man zieht dieselbe mit starkem Alkohol aus, lässt absetzen, filtrirt die Flüssigkeit, wenn sie nicht vollständig klar ist, destillirt von dem Filtrat den Alkohol ab und trocknet die zurückbleibende Seife im Wasserbade. 20 Theile dieser Kaliseife werden in 1000 Theilen verdünnten Alkohols gelöst. Nun bringt man 100 *ccm* der oben erwähnten Calciumchloridlösung in ein mit einem gut eingeriebenen Glasstöpsel versehenes, 200 *ccm* fassendes Glas, welches zweckmässig mit einer Marke versehen ist, bis zu welcher es 100 *ccm* fasst, fügt 4 *ccm* einer gesättigten Natriumcarbonatlösung hinzu (bereitet durch Uebergiessen der Sodakrystalle mit wenig destillirtem Wasser und Filtriren nach einiger Zeit) und lässt aus einer Bürette so lange von der obigen Seifenlösung zufliessen, bis beim Schütteln der charakteristische, feinblasige, mindestens 5 Minuten bleibende Schaum entsteht. Gewöhnlich wird man hiezu weniger als 36 *ccm* der concentrirten Seifenlösung brauchen. Man verdünnt sie in einem solchen Falle so, dass genau 36 *ccm* Seifenlösung 100 *ccm* der obigen Calciumchloridlösung (= 12 *mg* Kalk) entsprechen.

Angenommen, es seien 25 *ccm* der zu verdünnenden Seifenlösung zur Schaumbildung nöthig gewesen, so werden 25 Raumtheile derselben mit 11 Raumtheilen verdünnten Alkohols verdünnt. Selbstverständlich wird die verdünnte Seifenlösung nochmals geprüft und je nach dem Ausfall dieser Prüfung mit noch etwas Alkohol oder concentrirter Seifenlösung versetzt, bis 36 *ccm* derselben genau 100 *ccm* der Calciumchloridlösung = 12 *mg* Kalk entsprechen.

Bestimmung der transitorischen oder Gesammthärte. 100 *ccm* des zu prüfenden Wassers werden in das früher beschriebene Glas mit eingeriebenem Stöpsel gebracht, 4 *ccm* der gesättigten Natriumcarbonatlösung hinzugefügt und nun aus einer Bürette die titrirte Seifenlösung zutröpfeln gelassen, indem man nach jedem Zutröpfeln das Glas zuschliesst und schüttelt. Entsteht endlich der oben beschriebene dichte Schaum, der mindestens 5 Minuten bleibt, so ist die Prüfung beendigt. Man liest nun die verbrauchten Cubikcentimeter Seifenlösung ab und erfährt durch einfache Rechnung den Gesammt-Härtegrad des Wassers. Einen Härtegrad nennt man nämlich die Gewichtseinheit Kalk oder Magnesia in 100000 Theilen Wasser*). So wäre ein Härtegrad = 1 *mg* Kalk oder Magnesia in 100 *ccm* = 100000 *mg* Wasser, wenn man 1 *ccm* Wasser = 1 *g* annimmt.

Angenommen, 100 *ccm* des fraglichen Wassers, mit 4 *ccm* Natriumcarbonatlösung versetzt, brauchten 18·6 *ccm* Seifenlösung, so findet man die Härte

*) Es sind das die deutschen Härtegrade. In Frankreich versteht man unter einem Härtegrad die Gewichtseinheit kohlensauren Kalkes in 100000 Theilen Wasser. Durch Multiplication mit 0·56 werden sie auf deutsche umgerechnet.

des Wassers durch folgende Proportion: 36 : 12 = 18·6 : x; x = 6·2 d. h. wir fanden in 100 *ccm* Wasser 6·2 *mg* Kalk, also 6·2 Härtegrade. Dividirt man die Summe der verbrauchten Cubikcentimeter Seifenlösung durch 3, so erfährt man noch schneller den Härtegrad, da 3 *ccm* Seifenlösung einem Milligramm Kalk entsprechen.

Bestimmung der permanenten Härte. Zu dieser Bestimmung werden 300 oder 500 *ccm* Wasser in einem etwa das doppelte Volum fassenden Kolben wenigstens eine halbe Stunde lang im Sieden erhalten, wobei man das verdampfte Wasser recht oft annähernd durch destillirtes ersetzt. Nach dem Erkalten überträgt man das gekochte Wasser in eine 300 *ccm* resp. 500 *ccm* Flasche, je nachdem das ursprüngliche Volum des verwendeten Wassers 300 oder 500 *ccm* war, und spült den Kolben mit destillirtem Wasser nach. Schliesslich füllt man die Maassflasche mit destillirtem Wasser bis zur Marke auf, lässt kurze Zeit absetzen und filtrirt durch ein unbefeuchtetes faltiges Filter in ein trockenes Glas.

In 100 *ccm* des filtrirten Wassers wird die Härte auf die früher angegebene Weise bestimmt.

Bei dieser Methode der Bestimmung der permanenten und transitorischen Härte soll darauf aufmerksam gemacht werden, dass ein Wasser, wenn es mehr als 12 Härtegrade besitzt, d. h. wenn in 100 *ccm* desselben mehr als 12 *mg* Kalk enthalten sind, entsprechend verdünnt werden muss, d. h. man nimmt 10, 20 oder 50 *ccm* und verdünnt sie mit destillirtem Wasser auf 100 *ccm*. Hat man z. B. 20 *ccm* Wasser mit destillirtem Wasser auf 100 *ccm* verdünnt und in dieser Flüssigkeit 6 *mg* Kalk gefunden, so beträgt die Härte des Wassers 5 × 6 = 30 Härtegrade.

Bezüglich der hygienischen Bedeutung der Härte des Wassers muss hervorgehoben werden, dass es sich dabei nicht allein um ein Zeichen für eine, vielleicht gesundheitsschädliche, aber durch chemische Mittel nicht direct nachweisbare Verunreinigung handelt, wie bei den meisten der oben angeführten Bestandtheile, die ja an und für sich nicht schädlich genannt werden könnten, sondern um eine Eigenschaft, welche den Gesundheitszustand direct zu beeinflussen vermag. Hartes Wasser, besonders gypshältiges (also eines von bedeutenderer permanenter Härte) verursacht sehr häufig Stuhlverstopfung und Verdauungsbeschwerden. Ueberdies eignet es sich auch schlecht zum Kochen und Waschen.

Nichts ist schwerer und erfordert grössere Umsicht als eine richtige Beurtheilung des Trinkwassers und ist eigentlich nur auf Grund der Kenntnis der Beschaffenheit zweifellos reiner Trinkwässer der betreffenden Gegend möglich.

Es ist ja einleuchtend, dass ein Wasser recht wohl allen oben angegebenen Anforderungen entsprechen kann, ohne darum gut zu sein, denn es ist ja denkbar, dass das betreffende Wasser ursprünglich, also an seiner Quelle, weitaus weniger enthält als den oben erwähnten Grenzzahlen für einzelne wichtige Bestandtheile entspricht und erst durch spätere Verunreinigungen eine Beschaffenheit erhält, die brauchbaren Trinkwässern durchschnittlich zukommt. Ein Wasser, welches sich in seinem Laufe so verändert, ist also, wenn auch jene gewissen Grenzzahlen nicht überschritten erscheinen, ganz anders und viel strenger zu beurtheilen, als ein anderes, von vielleicht ganz ähnlicher Zusammensetzung, welches aber von seinem unverdächtigen Ursprung bis zur Stelle der Benützung keine Veränderungen erleidet.

Es ergibt sich hieraus, dass es z. B. für die Beurtheilung eines Brunnenwassers nicht immer genügt, ausschliesslich das Wasser des betreffenden Brunnens zu untersuchen; man muss trachten auch die Brunnen-

wässer wenigstens in der nächsten Umgebung kennen zu lernen, wenn es schon nicht möglich sein sollte auf eine Quelle selbst zurückzugehen.

Weniger scrupulös kann man bei der Untersuchung der Wässer sogenannter artesischer Brunnen von bedeutender, über 50 Meter Tiefe vorgehen, obwohl eine Verunreinigung auch da nicht völlig ausgeschlossen ist. Es wird das sehr von den Schichtungs- und Neigungsverhältnissen der Bodenschichten, sowie auch von der physikalischen Beschaffenheit des Bodens abhängen. Es sollen z. B. an manchen Orten Sprünge von ganz bedeutender Tiefe vorkommen. Durch solche kann dann oberflächlicher gelegenes Wasser natürlich unverändert in die Tiefe gelangen.

Sehr wichtig ist es bei der Untersuchung von Leitungswasser, diese auf möglichst viele Stellen der Leitung auszudehnen. Es kommt vor, dass durch Undichtwerden der Röhren das Leitungswasser beträchtlich verunreinigt wird.

Bei der Beurtheilung, ob sich ein Wasser zum Leitungswasser eignet, spielt der Eisengehalt desselben eine nicht unwesentliche Rolle, da er die Verbreitung eines Fadenpilzes (Crenothrix polyspora) begünstigt. Dieser Pilz kann so stark wachsen, dass er die Röhren verstopft, und durch das Absterben und Faulen kann er eine beträchtliche Verunreinigung des Wassers bewirken. Auch eine sehr geringe Menge Eisens scheint zu genügen, weshalb man durch Anwendung verschiedener Verfahren bemüht ist, die Leitungswässer vollkommen eisenfrei zu machen.

L. LIEBERMANN.

Das Fleisch.

Als Fleisch bezeichnet man im Allgemeinen die als Nahrungsmittel verwendbaren Muskelbestände verschiedener Thiere, einschliesslich der in ihnen eingelagerten Gefässe und Nerven, dem Bindegewebe, dem Fett und den Sehnen, mit Ausschluss der Haut, des Magendarmcanals und des Gehirns. Im engeren Sinne versteht man darunter die betreffenden Theile der sogenannten Schlachtthiere, zu welchen Rinder, Schafe, Schweine, Ziegen, ferner Pferde und in manchen Gegenden auch andere Thiere, zählen. Im gewöhnlichen Handelsverkehr rechnet man auch die Knochen zum Fleisch. Knochen und Sehnen sind zu ungefähr 15—20% im Verkaufsfleisch enthalten. Das ausgeschlachtete, zum Genuss verwendbare Fleisch beträgt bei einem gewöhnlichen Ochsen bis 60%, bei einem Mastochsen 60—80% des Lebendgewichtes.

Fleischsorten. Ausser den sogenannten Schlachtthieren liefern noch Fleisch eine ganze Reihe anderer Säugethiere, zahlreiche Vögel, Fische, Amphibien, Krusten- und Weichthiere. Diese verschiedenen Sorten weisen hinsichtlich ihrer äusseren Beschaffenheit, ihrer physikalischen Eigenschaften (namentlich Geruch und Geschmack), ihrer Zusammensetzung und ihres Nährwerthes erhebliche Unterschiede auf. Aber auch das Fleisch derselben Thiergattung ist nicht gleichwerthig, sondern nach Race, Alter, Fütterung, Lebensweise, Geschlecht u. s. w. des Thieres verschieden. Selbst die verschiedenen Stücke desselben Thieres haben einen sehr verschiedenen Werth, der von der verschieden Schmackhaftigkeit abhängt. Beim Rinde sind am meisten geschätzt: 1. Schwanzstück, 2. Lenden, 3. Vorderrippe, 4. Hüfte, 5. Hinterschenkel, dann folgen obere und untere Weiche, Mittelrippe, Flanke, Schulterblatt etc. Im Allgemeinen gilt auch von anderen Thieren, dass die hintere Rumpfhälfte das beste Fleisch liefert, während das geringste sich an den Beinen findet. Je dicker das Fleischstück und je weniger es mit faserigem Bindegewebe und Fett durchwachsen ist, umso werthvoller ist das Fleisch, u. zw. nicht allein hinsichtlich Schmackhaftigkeit und Verdaulichkeit, sondern auch mit Bezug auf den Nährstoffgehalt beziehungsweise die Ausnützbarkeit desselben. Die Eintheilung der Fleischarten in rothes, weisses und schwarzes Fleisch hat

zwar keinen besonderen Werth, erleichtert aber eine gewisse praktische Uebersicht. Rothes Fleisch liefern die meisten Haus-Säugethiere (Rind, Schaf, Pferd etc.), weisses Fleisch sehr junge Säugethiere (Kalb, Lamm, Ferkel, Zicklein, Kaninchen), viele Vogelarten (Hühner, Fasan, Truthahn, Perlhuhn) und die meisten Fische. Schwarzes Fleisch liefern die meisten wild lebenden Säugethiere (Hirsch, Hase, Wildschwein) und einige Vogelarten, namentlich Sumpfvögel (Wildente, Wildgans, Schnepfen), aber auch Hausgeflügel (Ente, Taube). Rothes und schwarzes Fleisch gelten als nahrhafter als weisses Fleisch, letzteres hingegen als verdaulicher, wofür jedoch stichhältige Beweise nicht geliefert werden können. Richtig ist, dass das Fleisch junger Thiere und das sogenannte weisse Fleisch zarter ist (ersteres dafür aber eiweissärmer und fettreicher) als das rothe und schwarze, welches oft sehr derbfaserig, trocken und zähe ist.

In unseren Gegenden spielt das Rindfleisch (das Fleisch von jungem, nicht zur Zucht verwendetem Rindvieh, speciell Ochsenfleisch, während Kuhfleisch, Stierfleisch und Büffelfleisch nur im weiteren Sinne dazu gehört) die bedeutendste Rolle, da es als das schmackhafteste und nahrhafteste gilt. Kalbfleisch ist zartfaserig, blass und hat weniger starken Geruch und Geschmack als Rindfleisch. Schaf- und Ziegenfleisch ist feinfaserig und hat einen süsslichen Geruch und eigenthümlichen Geschmack. Schweinefleisch ist je nach Alter, Fütterung etc. heller oder dunkler, zart- oder grobfaserig und hat ebenfalls einen specifischen Geruch und Geschmack. Geflügelfleisch ist je nach der Gattung, dem Alter, der Fütterung etc. verschieden. Nicht zu altes und nicht allzu mageres Geflügel liefert ein schmackhaftes Fleisch. Geruch und Geschmack ist zum Theil sehr gering (Huhn), zum Theil stark ausgesprochen (Gans, Ente). Wildpret hat einen stark hervortretenden, eigenthümlichen Geruch und Geschmack (specifischen „Wildgeschmack“) und zeichnet sich gegenüber anderen Fleischarten durch geringeren Gehalt an Fett und leimgebendem Gewebe aus. Es ist leicht verdaulich und hat daher verhältnissmässig bedeutenden Nährwerth, geht aber sehr leicht in Fäulniss über. Fischfleisch ist frisch meist sehr zart und wohlschmeckend. Es hat einen starken Geruch („Fischgeruch“). Der Geschmack des Fischfleisches wechselt selbst bei ein und derselben Gattung oft bedeutend und ist vom Alter, der Nahrung, dem Aufenthalte etc. abhängig. Man unterscheidet fettes (Aal, Lachs) und mageres Fischfleisch (Hecht, Barsch, Forelle).

Zusammensetzung. Der hohe Nährwerth des Fleisches hängt von seinem reichen Gehalte an Eiweissstoffen und Mineralsalzen ab. Es enthält bis 20% Eiweisskörper und zwar Albumin, Hämoglobin und Myosin, dessen Gerinnung die Todtenstarre bedingt. Die Bindegewebsfasern liefern beim Kochen Leim. Das Sarcolemma, Neurilemma und die elastischen Fasern des Perimysiums enthalten Elastin. Ferner enthält das Fleisch: Inosit, Dextrin, Glykogen, Traubenzucker, flüchtige Fettsäuren, Inosinsäure, Milchsäuren, Taurin, Sarkin, Kreatinin, Harnsäure und die sogenannten Fleischbasen Kreatin, Xanthin und Carnin. Unter den Salzen herrscht phosphorsaures Kali ($^2/_3$ der Gesammtasche) vor, dann folgen phosphorsaure Magnesia, phosphorsaurer Kalk und Chlornatrium. Die Fleischbasen sind in sehr geringer Menge im Fleische enthalten und besitzen keinen Nährwerth, beeinflussen jedoch zum Theil den Geschmack und haben eine nervenerregende Wirkung.

Aus der folgenden Tabelle ist die chemische Zusammensetzung der wichtigsten animalischen Nahrungsmittel ersichtlich. Ausführliche Daten finden sich in Königs: „Chemische Zusammensetzung der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel“ und anderen Werken.

	Wasser	Eiweiss (Stickstoffsubstanz)	Fett	N-freie Extractstoffe	Asche
Ochsenfleisch, sehr fett .	53.05	16.75	29.28	—	0.92
„ mittelfett .	72.03	20.96	5.41	0.46	1.14
„ mager . .	76.37	20.71	1.74	—	1.18
Kalbfleisch, fett	72.31	18.88	7.41	0.07	1.33
„ mager . . .	78.84	19.86	0.82	—	0 50
Hammelfleisch, sehr fett .	53.31	16.62	28.21	0.54	0.93
„ halbfett .	75.99	17.11	5.77	—	1.33
Schweinefleisch, fett . . .	47.40	14.54	37.34	—	0.72
„ mager . .	72.57	20.25	6.81	—	1.10
Pferdefleisch	74.27	21.71	2.55	0.46	1.01
Kaninchenfleisch	66.85	21.47	9.76	0.75	1.17
Ochsenzunge	63 80	17.10	18.10	—	1.00
Ochsenleber	71 39	19.72	5.55	1.69	1.32
Kalbsniere	72.85	22.13	2.77	—	1.25
Kalbsleber	72.80	17.66	2.39	5.47	1.68
Blut von Mastochsen . .	77.34	20.87	0.97		0.82
Wild und Geflügel.					
Haushuhn	70.06	18.49	9.34	1.20	0.91
Gans	38.02	15.91	45 59	—	0.49
Hasenfleisch	74.16	23.34	1.13	0.19	1.18
Rehfleisch	75.76	19.77	1 92	1.42	1.13
Fische.					
a) frisch:					
Lachs oder Salm	64.29	21.60	12.72	—	1.39
Flussaal	57.42	12.83	28.37	0.53	0.85
Häring	74.64	14.55	9.03	—	1.78
Hecht	79.60	18.71	0.51	—	1.18
Schellfisch	81.50	16.93	0.26	—	1.31
Forelle oder Saibling . .	77.51	19.18	2.10	—	1.21
b) conservirt:					
Stockfisch, gesalzen . . .	13.20	73.72	3.37	—	9.92
Häring, gesalzen	46.23	18.90	16.89	1.57	16.41
Lachs, geräuchert	51.46	24.19	11.86	0.45	12.04
Bückling (geräuch. Häring)	69.49	21.12	8.51	—	1.24
Muschel- und Krustenthiere etc.					
Austern	82.03	8.25	1.77	6,16	1.79
Miesmuschel	75.74	15.62	2.42	6.22	
Flusskrebs } in Kochsalz eingemacht	72.74	13.63	0.36	0.21	13.06
Froschschenkel } in Kochsalz eingemacht	63.64	24.17	0.91	2.92	8.46

Der Wassergehalt des Fleisches hängt von dem Alter der Thiere und dem Fettreichthum ab, indem er mit zunehmenden Alter und Fettgehalt abnimmt. Das Fleisch von Mastochsen enthält um 10% weniger Wasser und demgemäss auch mehr Nährstoffe, als das Fleisch ungemästeter Ochsen. Fettes Schweinefleisch ist sehr wasserarm. Fleisch von Wild ist in Anbetracht des geringen Fettgehaltes relativ wasserarm und eiweissreich. Fischfleisch ist sehr reich an Wasser. Lachs, Häring enthalten gegen 75% Wasser, der sehr fette Aal 57%, die mageren Fische, wie Hecht, Schellfisch bis 80% Wasser.

Der Fettgehalt schwankt in noch grösserem Maasse als der Wassergehalt. Das Fleisch sehr fetter Ochsen hat bis 29·28% Fett, während mageres Rindfleisch blos 1·74% Fett aufweist. Kalbfleisch ist meist arm an Fett, Schweinefleisch und Hammelfleisch sehr reich. Wildpret ist arm an Fett (1—2%), Fischfleisch, je nach Gattung, sehr verschieden, der Flussaal hat z. B. 28.37% Fett, der Hecht dagegen blos 0,51%.

Weniger verschieden ist der Eiweissgehalt, der bei höherem Fettgehalt abnimmt; fettes Fleisch ist also eiweissärmer als mageres. Im Rindfleisch variirt der Eiweissgehalt von 16—21%, beim Geflügelfleisch von 16—20%, beim Wildpret von 17—23.5%, beim Fischfleisch von 12.83% (Flussaal) bis 21.60% (Salm). — Der Gehalt an leimgebender Substanz kommt für den Nährwerth ebenfalls in Betracht, soweit sie leicht verdaulich ist. Das Fleisch der Vögel enthält nach Moleschott bis 14%, das der Fische 43.89%, das der Säugethiere 31.59% Leim. Das Fleisch junger Thiere ist reicher an Leim, als das alter; bei diesen ist das leimgebende Gewebe leicht verdaulich, während es bei älteren Thieren grösstentheils in elastisches Gewebe umgewandelt ist und als solches meist unverdaulich ist. — Der Gehalt an Extractstoffen (die durch kaltes Wasser ausziehbar sind) ist bei Thieren mit energischer Muskelthätigkeit (Wild, Vögel) grösser, ebenso der Gehalt an Milchsäuren, wodurch das Fleisch mürber wird. Die Extractstoffe haben auch einen wesentlichen Einfluss auf den Geschmack, der jedoch namentlich auch vom Fett und von der Fütterung und Lebensweise abhängt. Das Fleisch von mit Oelkuchen gefütterten Thieren bekommt z. B. leicht einen ranzigen Geschmack, während mit Milch gefütterte Thiere (Kälber, Geflügel) ein sehr wohlschmeckendes Fleisch liefern. Säugethiere, welche sich von gewürzhaften Bergkräutern nähren, liefern ein schmackhafteres Fleisch, als solche, die in sumpfigen Gegenden weiden. Auch der Salzgehalt der Nahrung ist auf den Geschmack von Einfluss, daher zum Schlachten gezüchtetes Vieh stets reichlich Salz erhält. Das Fleisch von carnivoren Thieren (Raubthieren) hat einen äusserst unangenehmen Geruch und Geschmack, wird daher bei civilisirten Völkern nicht als Nahrungsmittel verwendet.

Reaction. Das Fleisch gesunder und in ausgeruhtem Zustande geschlachteter Thiere zeigt gleich nach dem Schlachten schwach alkalische Reaction. Nach Eintritt der Todtenstarre wird es fest und zäh. In diesem Zustande ist es ungeniesbar, da es bei der Zubereitung noch fester und derber wird. Nach dem Verschwinden der Muskelstarre reagirt das Fleisch sauer. Erst mit dem Eintritt der sauren Reaction wird es mürbe und geniesbar. Das Fleisch von im Zustande der Aufregung und Erschöpfung getödteter Thiere reagirt infolge des vermehrten Gehaltes an Milch- und anderen Säuren gleich von vorneherein sauer. Es erstarrt dann nicht oder nur mangelhaft und geht dann rasch in Fäulnis über. Mit der fortschreitenden Fäulnis tritt an Stelle der sauren eine alkalische Reaction auf. Aus diesen Gründen kann gehetztes Wild gleich nach der Tödtung verzehrt werden, da es infolge des stark entwickelten Milchsäuregehaltes mürbe ist; es geht jedoch leicht in Fäulnis über.

Nährwerth. Der Nährwerth des Fleisches wird in erster Linie von seinem Gehalte an Eiweissstoffen bedingt. Aber nicht so sehr der Procentgehalt kommt hier in Betracht, als vielmehr der Umstand, dass die Eiweisskörper im Fleische in einer leicht assimilirbaren Form enthalten sind, sie sind leichter löslich als in pflanzlichen Stoffen und werden durch die Verdauungssäfte leichter verarbeitet. Infolgedessen ist die Ausnützung der im Fleische enthaltenen Nährstoffe im Vergleiche mit Pflanzennahrung eine bedeutend stärkere. Die Fleischbasen besitzen keinen directen Nährwerth, beeinflussen jedoch durch ihre anregende Wirkung die Ernährung und sind daher von hervorragender Bedeutung. In zweiter Linie bedingt der Gehalt an Fett den Nährwerth des Fleisches direct und auch indirect durch Beeinflussung des Geschmackes.

Zubereitung. Durch geeignete Zubereitung (Kochen und Braten) wird das Fleisch weicher, verdaulicher und schmackhafter. Für den Geschmack kommt in Betracht, dass sich im Fleische durch die Zubereitung eigenartige, nicht näher bekannte Substanzen (Assamar, Osmazom) bilden. Rohes Fleisch ist nur dann leicht verdaulich, wenn es sehr fein gehackt oder geschabt ist. Da sein Genuss überdies die Gefahr der Infection durch thierische Parasiten

Bandwürmer, Trichinen etc.) in sich schliesst, ist man jetzt fast ganz davon abgekommen und verwendet als leicht verdauliche Kost für Kranke und an geschwächter Verdauung Leidende, sehr rasch gebratenes, im Innern noch halbrohes Fleisch, bei welchem die Infectionsgefahr ausgeschlossen ist, da die Parasiten durch starke Hitze getödtet werden. Beim Kochen des Fleisches wird entweder Rücksicht genommen auf die Auslaugung des Fleisches behufs Erzielung einer kräftigen Fleischbrühe (in welchem Falle das Fleisch in kaltes Wasser gelegt und mit diesem erwärmt wird), oder man will ein schmackhaftes Kochfleisch erlangen, in welchem Falle das Fleisch in das bereits siedende Wasser eingelegt wird. Hiedurch gerinnt das Eiweiss der äusseren Schichte sofort und bildet einen Schutz gegen die weitere Auslaugung. Das Fleisch bleibt im Inneren saftig und wohlschmeckend, während es beim Auslaugeprocess einen Theil seines Eiweisses abgibt, der in Lösung geht, später aber wieder gerinnt und den sogenannten „Schaum“ der Suppe bildet, der zumeist abgeschöpft und somit vergeudet wird. Ausserdem gehen beim Auslaugen die sämmtlichen anderen löslichen Bestandtheile des Fleisches (die Mineralsalze und Fleischbasen) in Lösung, so dass das zurückbleibende ausgekochte Fleisch seine Schmackhaftigkeit verliert, ohne jedoch den entsprechenden Nährwerth einzubüssen. Durch Zusatz von Gewürzen verschiedenster Art wird theils die Auslaugung gefördert, theils die Schmackhaftigkeit erhöht und die leichtere Ausnützung erzielt. Beim Dampfkochverfahren wird das Fleisch in Dampf gar gekocht, es findet also eine nur geringe Auslaugung statt und das Fleisch bleibt weich und wohlschmeckend. Beim Braten und Schmoren oder Dünsten findet im Wesentlichen derselbe Process statt. Ist die Temperatur gleich im Anfang hoch, so gerinnt das Eiweiss der äusseren Schicht, es bildet sich eine Kruste, welche das Austreten von Fleischsaft hindert und das Fleisch bleibt infolgedessen, wenn die Temperatur im Innern nicht über 60—70° steigt, weich, saftig, schmackhaft und leicht verdaulich. Das Hämoglobin wird dabei, je nach der erreichten Temperatur, mehr oder weniger vollständig zerstört und das Bindegewebe in Leim verwandelt. Beim Braten des Fleisches findet infolge Einwirkung höherer Temperaturgrade auch eine chemische Zersetzung der äusseren Schichten statt und es bilden sich die den Geruch und Geschmack angenehm erregende Stoffe, welche für gebratenes Fleisch charakteristisch sind (Röstproducte), über deren Natur aber nichts Näheres bekannt ist. In die Bratensauce gehen aus dem Fleisch Röstproducte, Salze, Fett, Extractivstoffe und Leim über, welche sich hier in concentrirter Lösung befinden und daher besonders würzig schmecken. Durch das Rösten des Fleisches am Spiesse oder auf dem Gitterroste wird im Wesentlichen dasselbe erzielt, wie durch das Braten, nur bleiben hier die Extractivstoffe und Salze noch vollständiger im Fleische erhalten. Durch Braten verliert das Fleisch etwa 20% Wasser, während es beim Kochen erheblich mehr einbüsst. Es enthält:

	Eiweiss	Fett	Extractivstoffe	Salze
Beafsteak	24.23	8.21	0.72	1.45
Kalbscotelette	29.00	11.45	0.03	1.43

Conservirung. Die Conservirung des Fleisches bezweckt, dasselbe auf längere Zeit haltbar zu machen, d. i. für den Genuss geeignet zu erhalten. Diesem Zwecke dienen verschiedene Verfahren, von welchen die Conservirung durch Kälte, die es ermöglicht, das Fleisch in seinem natürlichen (frischen) Zustande zu erhalten, wohl am verbreitetsten ist. Das Fleisch wird dabei in durch Eis oder Kältemischungen kühl erhaltenen Räumen aufbewahrt. Direct auf Eis gelegtes Fleisch wird hellroth, besonders an den oberflächlichen Partien, wodurch es weniger appetitlich aussieht. Für den Ferntransport von Fleisch eignet sich das Trockenluftsystem von WICKES sehr gut, bei welchem das Fleisch in trockener, kalter Luft aufbewahrt wird. Die

Temperatur muss bei dieser Conservirungsmethode immer möglichst gleichmässig bleiben und darf nicht unter 0° und nicht über + 4° C. steigen. Eine 2. Conservirungsmethode ist die durch circulirende Salzwasserlösung, welche eine gleichmässige Kälte erzeugt und die Luft trocken erhält. Ferner wird Fleisch in neuerer Zeit in luftleer gemachten Räumen durch Kohlensäure längere Zeit frisch erhalten. — Die Fleischconservirung durch antiseptische Stoffe, als welche Borsäure, Borax, Salicylsäure, Carbolsäure, Essigsäure, Alkohol, Glycerin etc. benutzt werden, hat sich als wenig geeignet erwiesen, da diese Zusätze nicht indifferent sind und niemals vollständig entfernt werden können. In grösseren Betrieben wird noch hie und da schweflige Säure als Conservirungsmittel verwendet, welche den Geruch und Geschmack des Fleisches, das vor der Verwendung gut auszuwaschen ist, nicht beeinflussen soll.

Zu beachten ist, dass das nach diesen Methoden conservirte Fleisch, wenn es seinem Aufbewahrungsorte entnommen wird, an der Luft sehr rasch in Fäulnis übergeht, daher es sogleich zu verwenden ist.

Fleischconserven und Fleischpräparate. Da durch die oben erwähnten Conservirungsmethoden das Fleisch nur verhältnissmässig kurze Zeit in unverändertem Zustande erhalten werden kann, war man von den frühesten Zeiten her bemüht, es durch andere Methoden längere Zeit haltbar zu machen. Durch diese erleidet es jedoch eine mehr oder minder grosse Veränderung in seinen Eigenschaften, so dass ein solches Fleisch nicht mehr als natürliches Fleisch, sondern als ein künstlich zubereitetes zu betrachten ist und zur Classe der Fleischconserven und Fleischpräparate gerechnet wird. Die verschiedenen Verfahren, welche zur Herstellung solcher Conserven dienen, gründen sich hauptsächlich auf Wasserentziehung oder Luftabschluss. Das Einsalzen oder Pökeln und das Räuchern, beides schon sehr lange geübte Verfahren, sind eine Combination von Wasserentziehung und Einwirkung chemischer (antiseptisch wirkender) Substanzen. Beim Pökeln wird das Fleisch mit Kochsalz und meist auch mit etwas Salpeter gut eingerieben und dann in Fässer gelagert, wobei zwischen die einzelnen Schichten Salz gestreut wird. Es bildet sich durch Wasserentziehung eine sehr concentrirte Salzlake, in welche auch lösliches Eiweiss und Nährsalze aus dem Fleische übergehen, dieses daher einen Verlust an Nährsubstanzen erleidet. Anderseits nimmt das Fleisch sehr viel Salz auf und wird dadurch zum Genusse weniger geeignet. Das Räuchern wird nach vorherigem Einsalzen vorgenommen, wobei das Fleisch dem Holzrauch ausgesetzt wird. Hiedurch trocknet es und erhält infolge Einwirkung der Producte der trockenen Destillation des Holzes einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geschmack. Zugleich wirken diese Destillationsproducte (Kreosot u. a.) antiseptisch. Bei der Schnellräucherung wird das Fleisch mit rohem Holzessig oder eine Abkochung von Glanzruss mit Kochsalz bestrichen und an die Luft gehängt, und dies mehrmals wiederholt. — Das Trocknen des Fleisches an der Sonne (sog. Pemmican) oder an der Luft ist wohl eines der ältesten Verfahren der Fleischconservirung. Zu diesem Zwecke wird es in grosse, dünne Scheiben geschnitten, vom grössten Theil des Fettes befreit, mit Salz und Pfeffer bestreut, eine Nacht in Haufen zusammengelegt und dann rasch in freier Luft getrocknet. So wird in Südamerika das „Charqui“ (Carne secca) erzeugt, welches, nachdem es abgeschabt, von dem ranzigen Fett befreit, geklopft und ausgewaschen ist, ein gutes Nahrungsmittel abgibt. Beim künstlichen Trocknen wird möglichst fettfreies Fleisch scharf getrocknet und gemahlen. Das so erhaltene Fleischpulver wird dann durch starken Druck in Kuchen gepresst und auch mit allerlei Zusätzen versehen. Auf diese Weise werden die im Handel befindlichen Präparate, als Fleischzwieback, Fleischmehl, Blutzwieback, Carne pura etc. erzeugt.

Der Luftabschluss als Conservirungsmittel wird in der Weise vorgenommen, dass nach dem Appert'schen Verfahren Fleisch (auch Gemüse) in offenen verzinnten Blechbüchsen gekocht wird. Nach dem Verlöthen der Büchsen wird das Kochen noch mehrmals wiederholt, wodurch man das Fleisch sterilisirt. Ferner wird das Fleisch mit Oel oder geschmolzenem Fett (auch Talg und Paraffin) bedeckt, um so die Luft abzuhalten. Auf diese Weise werden Sardinen in Oel u. a. Conserven in Blechbüchsen aufbewahrt. Auch ein Ueberzug von Gelatine wird zum gleichen Zwecke verwendet. Alle diese Conserven sind jedoch wegen ihres verhältnismässig hohen Preises nicht als eigentliche Nahrungsmittel zu betrachten, sondern eher als Delicatessen, indem sie nur dazu dienen, die Versendung und kürzere Aufbewahrung solcher Präparate für Zwecke des Handels zu ermöglichen.

Die Zusammensetzung einiger Fleischconserven zeigt folgende Tabelle:

	Wasser	Eiweiss	Fett	Salze	Kohlehydrate
Pemmican	—	75·0	6·5	18·5	—
Patentfleischpulver (Carne pura)	5·0	73·0	—	15·0	7·0
Büchsenfleisch (Corned beaf)	55·8	33·8	6·8	3·6	—
Boiled Texas beaf	60·2	30·2	5·7	3·9	—
Pökelfleisch	51·5	29·7	6·1	12·7	—
Räucherfleisch	41·6	25·7	23·4	9·5	—
Erbswurst	29·3	16·0	29·7	13·1	11·9

Das **Fleischextract** ist ein zur Extractconsistenz eingedampfter wässeriger Auszug des Fleisches. Es wurde zuerst von Liebig und Pettenkofer 1850—1852 in der Hofapotheke in München dargestellt. Später errichtete man in Fray Bentos (Südamerika) eine grosse Fabrik, welche die dort fast wertlosen Fleischmassen verwerthete. Andere Fabriken wurden dann in Montevideo, in Adelaide und in Sta. Elena errichtet. Die letztere, die Compagnie Kemmerich ist neben der älteren Liebig'schen die bedeutendste. Die Darstellung des Fleischextractes besteht im Wesentlichen darin, dass junge, aber ausgewachsene Rinder (in Australien Schafe) geschlachtet, abgehäutet und zerlegt werden. Das von Knochen, Sehnen und Fett sorgfältig gereinigte Fleisch wird zwischen mit scharfen Zähnen besetzten Walzen, die durch Dampf betrieben werden, zu einem Brei zermahlen. Dieser Fleischbrei wird nun mit Wasser verdünnt und längere Zeit mittelst Dampf auf einem bestimmten Wärmegrade erhalten, dann ausgepresst und die Brühe nach dem Filtriren in eigenen Apparaten zur Extractdicke verdunstet. Das Extract wird dann in grossen Büchsen in die verschiedenen europäischen Depôts verschickt, wo das Extract durch Erwärmen verflüssigt und in Steinguttiegel gebracht wird. Die Ausbeute ist verhältnismässig gering, sie beträgt nur ca. 3 pCt. Die mittlere Zusammensetzung der Fleischextracte ist nach Stutzer folgende:

	Wasser	Salze	organische Stoffe	Stickstoff
Liebig	19·33	23·25	57·52	8·914
Kemmerich	20·95	18·24	60·81	9·733

Von dem Gesammtstickstoff ist nach Stutzer im Liebig-Extract 0·848, im Kemmerich-Extract 1·258 als Leim und lösliches Eiweiss enthalten, ferner als Pepton in Liebig 0·284, in Kemmerich 2·308, in Form von Fleischbasen Liebig 7·782, Kemmerich 6·167. An Salzen finden sich vorwiegend Kali, dann Natron, Magnesia, Eisenoxyd, Kalkspuren, ferner hauptsächlich Phosphorsäure, dann Schwefelsäure, Kieselerde und Chlor. Fett soll im Fleischextract nicht vorkommen, da es bei längerer Aufbewahrung ranzig wird und den Geschmack des Extractes verdirbt; trotz sorgfältigster Reinigung enthält das Fleischextract aber immer noch bis 1·5 pCt Aetherextract. — Ausser diesen beiden Hauptfabrikaten sind noch mehrere halbfeste und flüssige Fleischextracte im Handel, von denen das Cibils'sche wegen seines angenehmen Geschmackes hervorzuheben ist. Es enthält 65 pCt Wasser, 20 Salze, 15

organische Substanz mit 2 Stickstoff. — Gutes Fleischextract soll nicht allzu-flüssig sein, in 80pCtigem Alkohol sollen wenigstens 60 pCt desselben löslich sein, beim Erwärmen seiner wässerigen Lösung soll nach Zusatz von etwas Essigsäure kein coagulirbares Eiweiss ausgeschieden werden, Fett soll höchstens in Spuren vorhanden sein.

Das Fleischextract besitzt gar keinen Nährwerth, da bei der Herstellung desselben die Eiweisskörper sorgfältig ausgeschieden werden, so dass dieser für die Ernährung wichtigste Theil des Fleisches vollständig verloren geht. Wegen seines Gehaltes an Fleischbasen und an phosphorsaurem Kali und seines würzigen Geschmackes ist es jedoch als ein die Muskelthätigkeit erhöhendes und die Secretion der Magensäfte anregendes Genussmittel zu betrachten.

Wurstwaaren. Unter den Fleischpräparaten nehmen die Würste einen hervorragenden Rang ein, da sie einen bedeutenden Consumartikel bilden. Sie werden in der Weise hergestellt, dass ein verschiedenartiges Gemenge von feingehacktem Fleisch, Fett, Leber, Lunge, Zunge, Schweineschwarten, Blut, Mehl u. a. Zuthaten mit Gewürzen (Salz, Pfeffer, Paprika, Kümmel, Zimmt, Gewürznelken, Lorbeerblätter, Koriander, Zwiebel, Knoblauch, Schnittlauch, Citronenschalen etc.) und conservirenden Zugaben (Salpeter, Borax, Borsäure, Salicylsäure) als sogenannter Wurstbrei in gereinigte und vom anhaftenden Fettgewebe und den Schleimhäuten befreite thierische Därme, Blasen und Magen (auch in Pergamentpapierschläuche) gefüllt und dann eventuell noch gekocht und geräuchert wird. Rationell zubereitet und gut conservirt bilden die Würste zweifellos ein bequemes, sofort geniessbares, in geringen Mengen erhältliches Fleischpräparat, das aus diesem Grunde die weiteste Verbreitung geniesst. Die Zusammensetzung einiger Würste zeigt folgende Tabelle nach König:

	Wasser	Stickstoff-substanz	Fett	Stickstoff-freie Extractstoffe	Asche
Schinkenwurst	46.87	12.87	24.43	12.52	3.31
Feine Trüffelwurst	43.29	13.06	41.27	—	2.41
Mettwurst	20.76	27.31	39.88	5.10	6.95
Cervelatwurst	37.37	17 64	39.76	—	5.44
Frankfurter Würstchen . .	42.79	11.69	39.61	2.25	3.66
Blutwurst	49.93	11.81	11.48	25.09	1.69
Leberwurst	48.70	15.93	26.33	6.38	2.66
Knackwurst	58.60	22.80	11.40	—	7.20

Untersuchung. Der Untersuchung des Fleisches wird in allen civilisirten Staaten die grösste Aufmerksamkeit gewidmet, was bei der Wichtigkeit dieses Nahrungsmittels wohl erklärlich ist. Die Untersuchung des rohen Fleisches ist als eigene Disciplin Gegenstand der sanitätspolizeilichen Fleischbeschau. Die eingehendere Untersuchung erfolgt zumeist auf mikroskopischem Wege, ausserdem gibt es dafür eine ganze Reihe makroskopischer Merkmale und empirischer Behelfe *). Die Untersuchung der Fleischconserven bietet grosse Schwierigkeiten. Um zu beurtheilen, ob das Fleisch von gesunden Thieren stammt und frei von Parasiten war, muss das Mikroskop zu Hilfe genommen werden. Die Reaction des conservirten Fleisches soll eine schwach saure sein, der Geruch muss angenehm sein. Alkalische Reaction würde auf Ammoniakgehalt deuten und kann von der Verwendung bereits verdorbenen Fleisches herrühren. Um dasselbe nachzuweisen, wird der

*) Das Nöthige hierüber ist im Band „*Hygiene und Gerichtliche Medicin*“, Artikel „*Fleisch*“, enthalten.

wässerige Auszug filtrirt, mit gebrannter Magnesia destillirt und das Destillat in titrirter Schwefelsäure aufgefangen. Die zugesetzten Conservirungsmittel können auf chemischem Wege leicht nachgewiesen werden. Um auf Salicylsäure zu prüfen, wird die Masse mit Weingeist von 50% ausgezogen, der Auszug unter Zusatz von etwas Kalkmilch verdampft, der Rückstand mit Schwefelsäure angesäuert, mit Aether ausgeschüttelt und der letztere verdunstet. Die zurückbleibende Salicylsäure wird an der Blaufärbung durch Eisenchlorid erkannt. Borsäure wird nachgewiesen, indem man den alkoholischen Auszug mit Kalkmilch zur Trockene verdampft, den Rückstand mit Salzsäure versetzt und das Filtrat mit Curcuma prüft (braunrothe Färbung) und mit Weingeist anzündet (grüne Flamme). Büchsenfleisch und ähnliche Conserven müssen auf ihren Metallgehalt untersucht werden. Man behandelt zu diesem Zwecke die Masse mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium, filtrirt, verdampft, verdünnt mit Wasser und leitet Schwefelwasserstoff ein. Der ausgewaschene Niederschlag wird mit Schwefelammonium behandelt, welches Zinn, Arsen, Antimon löst, während Blei und Kupfer ungelöst bleiben. Im Uebrigen verfährt man nach den bekannten Methoden der chemischen Analyse. — Die Untersuchung von Wurstwaaren ist besonders wichtig, da hierzu einerseits häufig allerlei zweifelhafte Fleischabfälle und das Fleisch von kranken Thieren verwendet wird, anderseits durch Zusatz von Mehl, Brot etc., künstliches Färben und übermässigen Zusatz von Conservirungsmitteln Kunstproducte erzeugt werden, die fast gar kein Fleisch enthalten. Betrügerischer Zusatz von 15—25% Mehl ermöglicht es, der Wurst 60—70% Wasser einzuverleiben. Damit solche Würste, welche naturgemäss blassfarben (grau) erscheinen würden, das Aussehen wirklicher Fleischwürste erhalten, werden sie dann künstlich roth gefärbt. Mehl (Stärke) erkennt man beim Betupfen einer Schnittfläche mit Jodtinctur (Blaufärbung, besonders deutlich unter dem Mikroskop). Um die Menge desselben zu bestimmen, wird die Wurst mit absolutem Alkohol ausgezogen, der Rückstand mit Aether entfettet, die Stärke in Zucker verwandelt und dieser mit FEHLING'scher Lösung ermittelt. Die künstliche Färbung mit Fuchsin wird erkannt, wenn man die Wurst mit Weingeist verreibt, wodurch derselbe roth gefärbt wird. Durch Zusatz von Salzsäure wird die Lösung entfärbt, während durch Blutfarbstoff gefärbter Alkohohl durch Salzsäurezusatz intensiver gefärbt wird. Die Färbung mit Cochenille wird nachgewiesen, indem man die zerkleinerte Wurst im Wasserbade mit Wasser und Glycerin auskocht, wobei die Lösung deutlich roth gefärbt wird, während dieselbe bei Abwesenheit von Cochenille nicht oder höchstens gelblich gefärbt wird. Verunreinigungen mit Metallen (Kupfer, Blei, Zinn) sind nachzuweisen, indem man die Wurst mit Soda und Salpeter einäschert und die Asche nach den Methoden der analytischen Chemie behandelt. Conservirungszusätze (Salicylsäure, Borsäure, Borax) werden, wie oben bei den Fleischconserven angeführt, nachgewiesen. Zum Nachweis von Pferdefleisch in Würsten und ähnlichen Zubereitungen empfehlen BRÄUTIGAM und EDELMANN (Pharm. Centrh. Nr. 39, 1893) ein Verfahren, welches auf der Jodreaction des im Pferdefleische stets, wenngleich in sehr wechselnder Menge vorkommenden Glycogens begründet ist.

Es wird wie folgt ausgeführt: 1. Eine kleine Menge des zu untersuchenden Fleisches (50 *g*) wird möglichst fein zerkleinert, mit der vierfachen Menge Wasser eine Stunde lang gekocht und die so erhaltene Fleischbrühe in der unter 4 und 5 angegebenen Weise behandelt. Tritt hierbei die dort angegebene Reaction nicht oder nicht sicher ein, so wird 2. der Masse Aetzkali (3% auf die Fleischmenge berechnet), in der gleichen Menge Wasser gelöst, zugesetzt und diese weiter auf dem Wasserbade bis zum Zerfall der Muskelfasern erhitzt. 3. Die so erhaltene Fleischabkochung wird colirt, bis auf das doppelte Gewicht der verwendeten Fleischmenge eingedickt und filtrirt. 4. Die so erhaltene Fleischlösung wird nach völligem Erkalten vorsichtig mit dem gleichen Volum verdünnter Salpetersäure behufs Abscheidung der meisten Eiweisskörper und Entfärbung versetzt und abermals filtrirt. 5. Dieses Filtrat (oder nach Befinden die unter 1 gewonnene und gleichfalls mit

verdünnter Salpetersäure angesäuerte und filtrirte Fleischbrühe) wird mit Jodwasser behandelt, welches heiss bereitet und möglichst gesättigt sein muss. Dieses Jodwasser wird im Reagenzglase vorsichtig auf das Filtrat geschichtet, worauf sich an der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten bei der Anwesenheit von Pferdefleisch sofort ein burgunderrother bis violetter Ring bildet, dessen Umfang und Intensität von der Menge des in der untersuchten Probe vorhandenen Pferdefleisches beziehungsweise von dem Reichthum des letzteren an Glycogen abhängig ist. Dieses einfache, in der kurzen Zeit von 1 bis 2 Stunden auszuführende Verfahren, soll sich bei frischem Pferdefleisch und daraus mit anderen Fleischsorten hergestellten Mischungen mit einem Gehalt von bis zu 5% Pferdefleisch herab, sowie bei küchenmässig zubereitetem und zu Wurst verarbeitetem Pferdefleisch und entsprechenden Fleischmischungen bewährt haben.

Verdorbene Fleisch- und Wurstwaaren lassen sich schon an äusseren Merkmalen (Geruch, Geschmack etc.) erkennen. In denselben bilden sich Fäulnissalkaloïde und auch eigenthümliche Fleisch- und Wurstgifte (Toxalbumine), die oft zu Vergiftungen Anlass geben. — Diese Fleisch- und Wurstvergiftungen gehören in das Gebiet der Toxikologie *).

A. BRESTOWSKI.

Litteratur. Lehr- und Handbücher der Nahrungs- und Genussmitteluntersuchung:

Neueste Werke: J. König, Die menschlichen Nahrungs- und Genussmittel, ihre Herstellung, Zusammensetzung und Beschaffenheit, ihre Verfälschungen und deren Nachweis 3. Auflage. Derselbe: Chemische Zusammensetzung der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel 3. Auflage. Derselbe: Die Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe. — Ferner: Bujard und Baier, Hilfsbuch für Nahrungsmittelchemiker; Elsner, Die Praxis des Nahrungsmittelchemikers (Neue Auflage im Erscheinen). Lohmann, Lebensmittelpolizei; Rupp, Die Untersuchung von Nahrungsmitteln und Genussmitteln; Stutzer, Nahrungs- und Genussmittel. Postolka und Toscano, Die animalischen Nahrungs- und Genussmittel.

Aeltere Werke: Bell, Die Analyse und Verfälschung der Nahrungsmittel; Dietzsch, Die wichtigsten Nahrungsmittel und Getränke; Liebermann, Die chemische Praxis; Virchow, Analytische Methoden zur Nahrungsmitteluntersuchung; Wittstein, Taschenbuch der Nahrungs- und Genussmittellehre.

Mikroskopie und Atlanten: Moeller, Mikroskopie der Nahrungs- und Genussmittel aus dem Pflanzenreiche; Schimper, Anleitung zur mikroskopischen Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel; K. Birnbaum und J. Grimm, Atlas von Photographien mikroskopischer Präparate der reinen und gefälschten Nahrungsmittel; F. Elsner, Unsere Nahrungs- und Genussmittel aus dem Pflanzenreiche sowie deren Surrogate und Verfälschungsmittel, mit 149 Mikrophotographien.

Werke über Milch: Dietzsch, Die Kuhmilch, ihre Behandlung und Prüfung im Stall und in der Käserei; Herz, Die gerichtliche Untersuchung der Kuhmilch; Fleischmann, Lehrbuch der Milchwirthschaft; Kirchner, Handbuch der Milchwirthschaft; Pfeiffer, Die Analyse der Milch; Scholl, Die Milch, ihre häufigeren Zersetzungen und Verfälschungen, mit specieller Berücksichtigung ihrer Beziehungen zur Hygiene.

Werke über Mehl: Höhnel, Die Stärke und die Mahlproducte; Pekár, Weizen und Mehl; Vogl, Die gegenwärtig am häufigsten vorkommenden Verfälschungen und Verunreinigungen des Mehles.

Werke über Wein: Babo und Mach, Handbuch des Weinbaues und der Kellerwirthschaft; Borgmann, Anleitung zur chemischen Analyse des Weines; Dahlen, Die Weinbereitung; Mach, Die Gährung und die Technologie des Weines; Nessler, Die Bereitung, Pflege und Untersuchung des Weines; Reitlechner, Die Bestandtheile des Weines.

Werke über Bier, Spirituosen, Essig: Thausing, Die Theorie und Praxis der Malzbereitung und Bierfabrication; Märcker, Handbuch der Spiritusfabrication; Blücher, Die Analyse der Biere, Spirituosen und des Essigs; Sell, Ueber Branntwein, seine Darstellung und Beschaffenheit in Hinblick auf seinen Gehalt an Verunreinigungen, sowie Methoden zu deren Erkennung, Bestimmung und Entfernung.

Werke über Kaffee, Kaffeesurrogate und Cacao: Kornauth, Beiträge zur chemischen und mikroskopischen Untersuchung des Kaffees und der Kaffeesurrogate; Trillich, Die Kaffeesurrogate, ihre Zusammensetzung und Untersuchung; Zipperer, Untersuchungen über Cacao und dessen Präparate.

Werke über Wasser: Fischer, Das Wasser, seine Verwendung, Reinigung und Beurtheilung mit besonderer Berücksichtigung der gewerblichen Abwässer; Jurisch, die Verunreinigung der Gewässer; König, Die Verunreinigung der Gewässer, deren schädliche Folgen nebst Mitteln zur Reinigung der Schmutzwässer; Ohlmüller, Die Untersuchung des Wassers; Tiemann und Gärtner, Die chemische und mikroskopisch-bacteriologische

*) Siehe Band „Pharmakologie und Toxikologie", Artikel „Fleischvergiftung", S. 377.

Untersuchung des Wassers; ZIEGELER, Die Analyse des Wassers; WANKLYN, Analyse des Wassers, Anleitung zur Untersuchung des Trinkwassers.

Andere Hilfsbücher: BÖCKMANN, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden der Grossindustrie, der Versuchsstationen und Handelslaboratorien; DAMMER, Illustrirtes Lexicon der Verfälschungen und Verunreinigungen der Nahrungs- und Genussmittel; MEYER und FINKELNBURG, Das Gesetz betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen; WEYL, Die Theerfarben mit besonderer Rücksicht auf Schädlichkeit und Gesetzgebung, hygienisch und forensisch-chemisch untersucht; A. BRESTOWSKI, Handwörterbuch der Pharmacie.

Periodische Schriften: Vierteljahresschrift über die Fortschritte auf dem Gebiete der Chemie der Nahrungs- und Genussmittel, herausgegeben von HILGER, KÖNIG, KAYSER, SELL; Zeitschrift für Nahrungsmittel-Untersuchung, Hygiene und Waarenkunde, herausgegeben von HEGER; Revue internationale des Falsifications, herausgegeben von van HAMEL ROOS; Forschungs-Berichte über Lebensmittel und ihre Beziehungen zur Hygiene, über forense Chemie und Pharmakognosie, herausgegeben von EMMERICH, HILGER, PFEIFFER, SENDTNER. Berichte über die Versammlungen der bayerischen Vertreter der angewandten Chemie. Mittheilungen aus dem kaiserlichen Gesundheitsamte in Berlin.

Naphtalin und Derivate. In den hochsiedenden Theilen des Steinkohlentheers sind eine Anzahl complicirterer Kohlenwasserstoffe vorhanden, darunter besonders das Naphtalin $C_{10}H_8$, ferner das Anthracen $C_{14}H_{10}$ und das isomere Phenanthren. Ersteres findet sich in den bei 180—200°, letzteres in den bei etwa 340—360° siedenden Fractionen.

Diese Körper haben im Vergleich zum Benzol eine complicirtere Zusammensetzung und zwar unterscheidet sich die Zusammensetzung des Naphtalins von der des Benzols um C_4H_2, die des Anthracens und Phenanthrens von derjenigen des Naphthalins um die gleiche Differenz. Diese Kohlenwasserstoffe zeigen in ihrem Verhalten die vollständigste Analogie mit Benzol, so dass sich von ihnen fast dieselben Arten von Verbindungen ableiten lassen, wie vom Benzol selbst.

Thatsächlich sind sie unzweifelhaft Benzolderivate. Anthracen gibt bei der Oxydation Benzoësäure, Naphtalin Phtalsäure, und Anthracen Diphensäure. Aus den Bildungsweisen und dem Verhalten dieser Kohlenwasserstoffe kann man schliessen, dass zur Bildung ihrer Molecüle Benzolkerne in der Weise zusammentreten, dass je zwei benachbarte Kohlenwasserstoffatome ihnen gemeinsam sind.

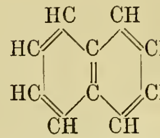
Naphtalin ($C_{10}H_8$), wurde 1820 von GARDEN entdeckt. Es findet sich in kleiner Menge in dem Erdöl von Baku, Oelheim und Tegernsee. Es entsteht bei der trockenen Destillation vieler organischer Stoffe, namentlich wenn die Destillationsproducte in Dampfform durch glühende Röhren geleitet werden. Es ist daher im Leuchtgas, im Braunkohlen-, Steinkohlen- und Holztheer, sowie im Thieröl enthalten. Synthetisch wird es erhalten beim Leiten der Dämpfe von Phenylbutylen, $C_6H_5 . C_4H_7$, oder von Phenylbutylenbromid, $C_6H_5 . C_4H_7Br_2$, durch eine mit Aetzkalk gefüllte, schwach rothglühende Röhre.

Zur Darstellung des Naphtalins kühlt man die zwischen 180 und 220° C. siedenden Antheile des Steinkohlentheers stark ab und presst das ausgeschiedene Rohnaphtalin aus. Zur weiteren Reinigung schmilzt man das Rohnaphtalin, fügt 5 bis 10 Proc. concentrirte Schwefelsäure und 5 Proc. Braunstein zu und erhitzt auf dem Wasserbad, bis keine Einwirkung mehr stattfindet. Der nach dem Erkalten resultirende Naphtalinkuchen wird hierauf wiederholt mit Wasser umgeschmolzen und schliesslich der Destillation unterworfen, wobei die zwischen 217 bis 219° C. übergehenden Antheile zu sondern sind.

Im Kleinen kann die Reinigung des Rohnaphtalins auch durch Umkrystallisation aus heissem Alkohol oder durch Sublimation bewirkt werden.

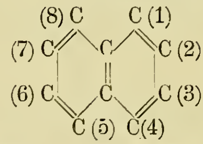
Das Naphtalin bildet grosse, glänzende, farblose, bei 79,2° C. schmelzende Blätter von eigenartigem Geruch und brennendem Geschmack. Es siedet bei 218° C. In Wasser ist es unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem Alkohol und Aether. Es sublimirt schon bei niedriger Temperatur und destillirt leicht mit den Wasserdämpfen über. Entzündet, verbrennt es mit leuchtender, russender Flamme. Mit Pikrinsäure

vereinigt es sich zu einer in gelben Nadeln krystallisirenden Verbindung ($C_{10}H_8 + C_6H_2(NO_2)_3 . OH$). Aus dem Verhalten des Naphtalins gegen gewisse Agentien geht mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass es nach der Formel:



constituirt ist, d. h., dass es zwei Benzolkerne enthält, die zwei Kohlenstoffatome gemeinsam haben.

In dem Naphtalin können, ähnlich wie in dem Benzol, leicht ein oder mehrere Wasserstoffatome durch andere Elemente oder durch Atomgruppen ersetzt werden. Die Methoden, welche hierbei zur Anwendung gelangen, sind die gleichen wie zur Darstellung der verschiedenen Benzolderivate. Auch die Eigenschaften der Naphtalinabkömmlinge zeigen eine grosse Aehnlichkeit mit denen des Benzols. Die Zahl der theoretisch möglichen Isomeren ist jedoch bei den Naphtalinabkömmlingen eine noch bei weitem grössere, als dies bei den Benzolderivaten der Fall ist. Da das Naphtalin selbst als ein zweifach substituirtes Benzol aufgefasst werden kann, so wird die Isomerie nicht allein bedingt durch die verschiedene relative Stellung der eingeführten Atome oder Atomgruppen zu einander, sondern auch noch durch die relative Stellung derselben zu der Verbindungsstelle der beiden Benzolkerne. Bezeichnet man die Wasserstoffatome am Naphtalinkern mit den Zahlen 1 bis 8



so stehen je vier derselben gleichartig zu der Verbindungsstelle, nämlich 1, 4, 5 und 8, sowie 2, 3, 6 und 7. Wird daher eines der vier ersten Wasserstoffatome durch ein anderes Element oder eine Atomgruppe ersetzt, so muss eine andere Verbindung entstehen, als wenn eines der vier anderen Wasserstoffatome durch das gleiche Element oder durch die gleiche Atomgruppe substituirt wird. In der That kennt man von vielen Monosubstitutionsproducten des Naphtalins zwei Isomere, welche man als α- und β-Derivate unterscheidet. Findet ein Ersatz eines der Wasserstoffatome 1, 4, 5, 8 statt, also benachbart der Verbindungsstelle der beiden Benzolkerne, so bezeichnet man die betreffende Verbindung als α-Derivat (α-Stellung), während die von der Verbindungsstelle weiter entfernten Wasserstoffatome 2, 3, 6, 7 β-Derivate (β-Stellung) liefern. Während beim Benzol von jedem Monosubstitutionsproduct nur je eine Modification, von jedem Disubstitutionsproduct aber drei Isomere existiren, sind beim Naphtalin von jedem Monosubstitutionsproduct zwei und von den Disubstitutionsproducten sogar zehn Isomere möglich.

Das Naphtalin findet Verwendung zu Beleuchtungszwecken (Albocarbon zum Carburiren von Leuchtgas), zur Darstellung von Phtalsäure, von Naphtalinverbindungen, von Naphtalinfarbstoffen (Magdalaroth, Martiusgelb) etc. Arzneilich als Antisepticum.

Aus dem Organismus scheint das Naphtalin in Form von β-Naphtol oder β-Naphtol-Glycuronsäure ausgeschieden zu werden. Auf Zusatz von Ammoniak nimmt frischer Naphtalinharn in der Regel blaue Fluorescenz an. Versetzt man 5—6 *ccm* des Harns mit 3—4 Tropfen Chlorkalklösung und etwas Salzsäure, so nimmt der Harn intensiv citronengelbe Färbung an. Schüttelt man nun mit Aether aus, schichtet die ätherische Lösung über 1%iger Resorcinlösung und fügt einige Tropfen Ammoniak hinzu, so nimmt die Resorcinlösung schön blaugrüne Färbung an (Edlessen).

Auf Grund seiner Eigenschaft, für niedrige Organismen ein heftiges Gift zu sein, benutzt man das Naphtalin zum Conserviren von Sammlungen, Kleidern, auch beim Ausstopfen von Thieren. Gegen Motten wird es am zweckmässigsten angewendet. Der neuerdings beliebte Gebrauch, Insectenpulver durch Naphtalin zu verbessern (!), ist als Missbrauch zu charakterisiren, der wahrscheinlich auf die Absicht zurückzuführen ist, geringwerthige Pflanzenpulver dem Insectenpulver unterzuschieben.

Zu innerem Gebrauch soll stets nur aus Alkohol umkrystallisirtes Naphtalin dispensirt werden.

Naphtylamin. α-Amidonaphtalin, α-Naphtylamin, $C_{10}H_7NH_2$, wird dargestellt entsprechend dem Anilin durch Reduction des α-Nitronaphtalins mittelst Eisenpulver und Salzsäure. Nach vollendeter Umwandlung wird das gebildete Naphtylamin nach Zusatz von Aetzkalk durch directe Destillation abgeschieden. Dasselbe wird ferner gebildet bei der Einwirkung von Chlorzink-Ammoniak auf α-Naphtol bei 250° C. Es krystallisirt in farblosen, unangenehm riechenden, bei 50° C. schmelzenden Prismen, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol sind. Es siedet über 300° C, sublimirt jedoch schon weit unter dieser Temperatur. An der Luft färbt es sich braunroth. Mit Säuren vereinigt es sich zu leicht löslichen, krystallisirbaren Salzen. Oxydirende Agentien, wie Eisenchlorid und Chromsäure, erzeugen in den Lösungen der Naphtylaminsalze einen blauen Niederschlag, der sich bald in ein purpurrothes Pulver von Oxynaphtylamin, $C_{10}H_7O.NH_2$, verwandelt.

Das Naphtylamin dient zur Herstellung von Magdalarroth, Martiusgelb und von anderen Naphtalinfarbstoffen.

β-Amidonaphtalin, β-Naphtylamin $C_{10}H_7.NH_2$, wird durch Erhitzen von β—Naphtol mit Chlorzink-Ammoniak auf 210° C. (neben Dinaphtylamin: $[C_{10}H_7]_2NH$) gebildet. Glänzende, geruchlose, bei 112° C schmelzende Blättchen, die mit Eisenchlorid etc. keine Blaufärbung geben.

Die beiden Naphtylamine werden durch Natrium in siedender amylalkoholischer Lösung in flüssige Tetrahydronaphtylamine, $C_{10}H_{11}.NH_2$, verwandelt. Das salzsaure Tetrahydro-β-Naphtylamin: $C_{10}H_{11}.NH_2, HCl$, welches farblose, in Wasser leicht lösliche Krystalle bildet, zeigt mydriatische Wirkungen. Es ist als „Thermin“ arzneilich empfohlen.

Naphtol. Auch von den Hydroxylderivaten des Naphtalins $C_{10}H_7.OH$, den Naphtolen, ist eine α- und eine β-Modification bekannt. Dieselben werden gebildet beim Schmelzen der Natriumsalse der entsprechenden Naphtalinmonosulfosäure (durch Umsetzung der Calciumsalze durch Natriumcarbonat darzustellen) mit der doppelten Menge Aetznatron, dem eine zur Lösung eben genügende Menge Wasser zugesetzt ist. Die so erhaltene Schmelze wird alsdann in Wasser gelöst, die filtrirte Lösung mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt, die ausgeschiedenen Naphtole gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Die weitere Reinigung kann durch Umkrystallisation aus kochendem Wasser oder durch Destillation oder durch Sublimation bewirkt werden.

Das α-Naphtol: $C_{10}H_7.OH$, findet sich in kleiner Menge im Steinkohlentheer. Synthetisch wird es erhalten durch Erhitzen von Phenylisocrotonsäure, $C_6H_5.C_4H_5O_2$, auf ihren Siedepunkt. Das α-Naphtol krystallisirt in farblosen seidenglänzenden, bei 95° C., schmelzenden, phenolartig riechenden Nadeln. Es siedet gegen 280° C., sublimirt aber schon bei gelindem Erwärmen und ist auch mit den Wasserdämpfen flüchtig. In Wasser ist es nur wenig löslich, leicht löslich aber in Alkohol und Aether. Chlorkalk färbt seine wässerige Auflösung violett. Eisenchlorid scheidet aus der wässrigen Lösung einen weissen, bald violett werdenden Niederschlag von α-Dinaphtol, $C_{20}H_{12}(OH)_2$, ab. Mit Pikrinsäure verbindet sich das α-Naphtol zu einer in orangerothen Nadeln krystallisirenden Verbindung, $C_{10}H_7.OH + C_6H_2(NO_2)_3OH$. Chlorwasser ruft in der wässrigen α-Naphtollösung einen weissen Niederschlag hervor, der sich in Ammoniak mit bläulicher Farbe wieder löst.

Das Nitro-α-Naphtol, $C_{10}H_6(NO_2).OH$, erhalten durch Kochen von Nitronaphtylamin mit alkoholischer Kalilauge oder durch Einwirkung von Luft auf ein Gemisch von Nitronaphtalin, Kalilauge und Aetzkalk, krystallisirt in

gelben, bei 164° C. schmelzenden Nadeln. Sein Natriumsalz diente zeitweilig als gelber Farbstoff.

Dinitro-α-Naphtol: $C_{10}H_5(NO_2)_2 . OH$, kann ebenso wenig wie das Mononitro-α-Naphtol durch directe Nitrirung von α-Naphtol erhalten werden. Es entsteht beim Erwärmen von Nathylamin, Naphtolsulfosäure und von salzsaurem Diazonaphtalin (aus salzsaurem Naphtylamin und salpetriger Säure darstellbar) mit Salpetersäure. Es krystallisirt in gelben, bei 138° C schmelzenden Nadeln. Sein Natrium- und Calciumsalz dient als gelber Farbstoff (Martiusgelb, Manchestergelb) s. Farbstoffe S. 371.

Rauchende Salpetersäure führt das Dinitronaphtol in Trinitronaphtol, $C_{10}H_4(NO_2)_3 . OH$ (Naphtalinpikrinsäure) über, (Schmelzpunkt 177° C), dessen Salze noch schöner gelb färben, als die des Dinitronaphtols.

Das β-Naphtol (eigentliche Naphtol) $C_{10}H_{17} . OH$, krystallisirt in kleinen, weissen, glänzenden, rhombischen, fast geruchlosen, bei 123° C. schmelzenden Blättchen. Es siedet gegen 290° C, und lässt sich leicht sublimiren. Das β-Naphtol löst sich in etwa 1000 Thln kalten und in 75 Thln. heissen Wassers, dagegen ist es leicht löslich in Alkohol und Aether. Chlorkalklösung ruft keine Färbung hervor. Eisenchloridlösung ruft in der wässerigen β-Naphtollösung zunächst eine grünliche Färbung hervor; nach einiger Zeit erfolgt eine Abscheidung weisser Flocken von β-Dinaphtol: $C_{20}H_{12}(OH)_2$. Ammoniak, Kalilauge, Kalkwasser etc. rufen in der wässerigen Lösung des β-Naphtols eine violette Fluorescenz hervor. Chlorwasser erzeugt eine weisse Färbung, die auf Zusatz von Ammoniak unter Grünfärbung der Mischung wieder verschwindet. Mit Pikrinsäure liefert das β-Naphtol ebenfalls ein orangerothes Pikrat. Wird das β-Naphtol mit der vierfachen Menge concentrirter Schwefelsäure einige Zeit auf 80 bis 100° C erwärmt, die Lösung hierauf mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnt und dann mit Bleiweiss neutralisirt, so wird das Filtrat durch Eisenchlorid violett gefärbt. α-Naphtol liefert unter diesen Bedingungen eine schöne grüne Färbung. Wird β-Naphtol mit der 25fachen Menge Chloralhydrat 10 Minuten lang im Wasserbad erwärmt, so nimmt die Mischung eine tiefblaue Farbe an; α-Naphtol liefert unter den gleichen Versuchsbedingungen eine rubinrothe Färbung. Alkohol löst das Reactionsproduct im ersteren Fall mit blauer, im letzteren mit rother Farbe.

Durch Einwirkung von Natrium in siedender amylalkoholischer Lösung geht das β-Naphtol in zwei isomere Tetrahydro-β-Naphtole, $C_{10}H_{11} . OH$, über, von denen das eine, welches die OH-Gruppe in dem nicht hydrirten Benzolkern enthält, weisse, bei 58° C. schmelzende Nadeln von phenolartigem Charakter bildet, wogegen das andere, welches die OH-Gruppe in dem hydrirten Benzolkern enthält, ein zähflüssiges, salbenartiges Oel ohne phenolartigen Charakter ist. Letzteres ähnelt dem Borneol, Menthol und anderen alkoholartigen Körpern.

β-Naphtol dient zur Zeit ausschliesslich zum äusserlichen Gebrauche auf Grund seiner antiseptischen Eigenschaften. In Lösungen von 1: 1000 ist es als Conservirungsflüssigkeit für anatomische Präparate von Wolf warm empfohlen worden. Innerlich wirkt es entschieden giftig; ja, Intoxicationserscheinungen können schon nach äusserlichem Gebrauche in Folge von Resorption auftreten; doch scheint nach neueren Beobachtungen der Grad seiner Toxicität doch etwas übertrieben worden zu sein.

Wird *Naphtolum* verordnet, so ist stets das β- oder Iso-Naphtol, niemals das diesem isomere α-Naphtol zu dispensiren!

Die Prüfung des verwendeten β-Naphtols auf einen etwaigen Gehalt an α-Naphtol (mittelst der Eisenchloridreaction) ist aus dem Grunde von besonderer Wichtigkeit, als das α-Naphtol stark toxische Eigenschaften besitzt, die es bisher zur medicinischen Verwendung untauglich machten.

Durch den Harn wird das Naphtol auch nach äusserlicher Anwendung in Form einer Aetherschwefelsäure ausgeschieden. Zum Nachweis von Naphtol im Harn säuert man 500 *ccm* Harn stark mit Salzsäure an und destillirt etwa die Hälfte mit Wasserdampf über. Man schüttelt das Destillat mit Aether aus und dunstet die Aetherlösung ein. Der Rückstand besteht aus β-Naphtol und gibt beim Erwärmen mit concentrirter Kalilauge und etwas Chloralhydrat oder Chloroform grünblaue Färbung (LUSTGARTEN). Vergl. auch „Harnuntersuchung", S. 489.

Technisch findet das β-Naphtol ausgedehnte Verwendung, namentlich in der Theerfarbenfabrication. Die Alkalisalze des Dinitro-β-Naphtols $C_{10}H_5(NO_2)_2OH$ kommen als Martiusgelb oder Manchestergelb in den Handel, ausserdem wird es zur Erzeugung eines der prachtvollsten Azofarbstoffe, des Biebericher Scharlachs benutzt. Der letztere wird durch Paarung von diazotirter Amidoazobenzolsulfosäure (Säuregelb) mit β-Naphtol erhalten und besitzt die Zusammensetzung $C_6H_4(SO_3H)N{=}N{-}C_6H_4N{=}N{-}C_{10}H_6OH$.

β-Naphtolnatrium, Mikrocidin, $C_{10}H_7 . ONa$, durch Eindampfen von β-Naphtol mit ausgekochter Natronlauge in äquivalenten Mengen bei möglichstem Luftabschluss darstellbar, bildet ein weisses, leicht veränderliches Pulver, welches sich in 3 Theilen Wasser löst.

β-Naphtolwismut: $C_{10}H_7 . O(BiO)$?, *Bismuthum β-naphtolicum*, ist ein hellbraunes, in Wasser unlösliches Pulver.

β-Naphtolquecksilber: $[C_{10}H_7 . O]_2Hg$(?), *Hydragyrum β-naphtolicum*, durch Fällen von Quecksilberoxydnitratlösung mit β-Naphtolnatriumlösung darstellbar, bildet ein gelbliches, in Wasser unlösliches Pulver.

Dijod-β-Naphtol, Naphtol-Aristol, bildet ein grüngelbes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, leicht löslich in Chloroform ist. Wird ähnlich wie das Aristol dargestellt.

β-Naphtolsulfosaures Calcium, $[C_{10}H_6(OH)SO_3]_2 Ca + 3 H_2O$, *Asaprol*, *Abrastol*, wird als Antisepticum arzneilich und technisch empfohlen. Zur Darstellung dieses Salzes wird β-Naphtol (10 Theile) mit concentrirter Schwefelsäure (8 Theile) im Wasserbade erwärmt, bis sich die Masse in Wasser klar löst, das Reactionsproduct dann mit Wasser verdünnt, heiss mit Calciumcarbonat gesättigt und nach dem Filtriren zur Trockne verdampft. Aus dem Rückstande lässt sich alsdann das α-naphtolsulfosaure Calcium durch Ausziehen mit heissem Alkohol isoliren. Weisses, krystallinisches, geruchloses Pulver, welches leicht in Wasser und auch in Alkohol löslich ist. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung blau.

Das Asaprol, welches nicht reizend, aber antiseptisch wirkt, wird von STACHLER und DUBIEF zur innerlichen Anwendung bei zahlreichen Krankheiten, Rheumatismus, Gicht, Typhus u. s. w. empfohlen. Die Tagesdosen sind 1—4 *g*. Eine Zukunft dürfte das Mittel kaum haben.

Zum Nachweis von Abrastol im Wein schüttle man 50 *ccm* Wein mit 1 *ccm* concentrirter Schwefelsäure und 25 *g* Bleisuperoxyd 5 Minuten lang, filtrire alsdann und schüttle hierauf das klare Filtrat mit 1 *ccm* Chloroform. Bei Gegenwart von Abrastol nimmt letzteres eine gelbe Farbe an. Wird der Chloroformauszug bei mässiger Wärme verdunstet und der gelbe Rückstand mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure befeuchtet, so tritt eine Grünfärbung ein (nach L. BRIAND noch bei Gegenwart von 0·01 bis 0.02 *g* Abrastol.)

Alumnol. Naphtolsulfosaures Aluminium.

Unter dem Namen „Alumnol" wurde gegen Ende 1892 von HEINZ und LIEBRECHT ein Präparat zur therapeutischen Anwendung empfohlen, von welchem lediglich angegeben wurde, dass es ein Aluminiumsalz einer Naphtolsulfosäure sei. Wahrscheinlich ist es, dass das Präparat durch Sättigen von Naphtolsulfosäure mit Aluminiumhydroxyd oder durch Umsetzen von naphtolsulfosaurem Baryum mit Aluminiumsulfat erhalten wird. Die verwendete Naphtolsulfosäure dürfte vom β-Naphtol abstammen.

Alumnol ist ein fast farbloses (bezw. nur schwach röthliches), nicht hygrokopisches Pulver, welches in kaltem Wasser leicht löslich ist. Die wässerige Lösung zeigt leichte bläuliche Fluorescenz. 40%ige, unter Anwendung von heissem Wasser bereitete Lösungen bleiben nach dem Erkalten klar. In Alkohol löst sich Alumnol, wenn auch in geringerem Grade als im Wasser, und zwar mit blauer Fluorescenz. In Glycerin ist es löslich, dagegen in Aether unlöslich. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt, sie reagirt übrigens sauer.

Alumnol besitzt reducirende Eigenschaften, oder vielmehr es wird leicht, z. B. schon durch den Sauerstoff der Luft oxydirt. — Eine weitere wichtige Eigenschaft ist die, dass Alumnollösungen in Eiweiss- und Leimlösungen Niederschläge erzeugen, welche durch einen Ueberschuss von Eiweiss, bezw. von Leim wieder gelöst werden.

Fügt man zu einer etwa 3—5%igen wässerigen Alumnollösung Ammoniak hinzu, so erfolgt Ausscheidung von gallertartigem Aluminiumhydroxyd, zugleich nimmt die Flüssigkeit eine eigenartige, blaue Fluorescenz an. — In ähnlicher Weise wirkt Natronlauge, nur geht bei einem Ueberschuss der letzteren das zunächst ausgefällte Thonerdehydrat wieder in Lösung.

Das Alumnol besitzt antiseptische und adstringirende Eigenschaften. Die 1%ige Lösung tödtet Bacillen und Sporen von Milzbrand. Noch 0·4procentige Lösungen verhindern jedes Wachsthum und 0·1procentige Lösungen stören die Weiterentwicklung von Milzbrand-, Typhus-, Cholera-, Staphylococcus-Culturen. In eitrigen Secreten löst sich Alumnol auf.

Das Natriumsalz einer Amido-β-Naphtolsulfosäure,

$$C_{10}H_5(NH_2)(OH)SO_3Na,$$

dient unter dem Namen Eikonogen als photographischer Entwickler.

Benzoyl-β-Naphtol, Benzonaphtol, $C_{10}H_7 . OC_7H_5O$, wird erhalten durch Erhitzen von äquivalenten Mengen von β-Naphtol mit Benzoylchlorid zunächst auf 125° C. und schliesslich ½ Stunde lang auf 175° C. Das resultirende Product wird alsdann mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Farblose, geruch- und geschmacklose, bei 110° C. schmelzende Nadeln, die sich sehr wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Chloroform lösen.

Das Präparat wird im Darme in Benzoësäure und Naphtol gespalten. Die erstere wird als Hippursäure, das letztere als Aetherschwefelsäure ausgeschieden. Yvon und Berlioz empfehlen das Benzolnaphtol als Darmantisepticum an Stelle des Betols, angeblich weil es weniger toxisch wirken soll als dieses, was indessen — zu bezweifeln ist. Erwachsene können bis zu 5 *g*, Kinder bis zu 2 *g* im Tage erhalten.

Betol, Naphtalol, Naphtosalol, Salinaphtol, Salicylsäure-Naphtyläther, $C_6H_4(OH)COO . C_{10}H_7$. Mit diesen verschiedenen Namen wird der Salicylsäure-β-Naphtyläther bezeichnet. Salol und Betol sind Derivate der Salicylsäure, welche sich von einander dadurch unterscheiden, dass im ersteren Falle ein H-Atom der Salicylsäure durch den Phenylrest C_6H_5, im anderen Falle durch den Naphtylrest $C_{10}H_7$ ersetzt ist.

$C_6H_4<^{OH}_{COOH}$	$C_6H_4<^{OH}_{COOC_6H_5}$	$C_6H_4<^{OH}_{COOC_{10}H_7}$
Salicylsäure	Salol	Betol.

Das Betol wurde, wie das Salol, zuerst von Nencki erhalten und wird gegenwärtig fabrikmässig in grossem Massstabe und in ausgezeichneter Reinheit dargestellt.

Die Darstellung des Betols ist der des Salols ganz analog.

(Nach Nencki und von Heyden Nachf.): Ein Gemisch von Natriumsalicylat und β-Naphtolnatrium wird mit Phosphoroxychlorid auf 120—130° C. erhitzt. Nach Beendigung der Reaction, welche nachfolgende Gleichung veranschaulicht:

$$2\,C_6H_4(OH)COONa + 2\,C_{10}H_7ONa + POCl_3 = 2\,C_6H_4(OH)COOC_{10}H_7 + NaPO_3 + 3\,NaCl,$$

wird das Reactionsproduct in Wasser gebracht, um es von dem gebildeten Chlornatrium und Natriumphosphat zu befreien, hierauf durch Umkrystallisren aus Alkohol gereinigt.

Nach ECKENROTH: durch Einwirkung von Phosgen ($COCl_2$) auf ein Gemisch molecularer Mengen von Natriumsalicylat und β-Naphtolnatrium, doch ist bisher nicht bekannt geworden ob das Betol nach diesem Verfahren dargestellt wird.

In reinem Zustande bildet das Betol ein rein weisses, aus glänzenden Krystallen bestehendes Pulver, welches weder Geruch noch Geschmack besitzt und bei 95° C schmilzt. In kaltem und in heissem Wasser ist es so gut wie unlöslich, desgleichen ist es unlöslich in kaltem wie in heissem Glycerin. Schwer löslich ist es in kaltem Alkohol und in kaltem Terpentinöl, leicht löslich (1:3) in siedendem Alkohol, in Aether, in Benzol, sowie in heissem, beziehungsweise warmem Leinöl.

In chemischer Beziehung ist das Betol ein ziemlich beständiger Körper. In der Kälte wird es weder von Alkalien, noch von Säuren mittlerer Concentration verändert, erst bei Einwirkung concentrirter Säuren oder Aetzalkalien in der Hitze wird es in seine Componenten, d. h. in Salicylsäure und in β-Naphtol gespalten. Kocht man daher etwa 0·5 *g* Betol mit ungefähr 5 *ccm* Natronlauge, so löst es sich auf. Uebersättigt man alsdann nach dem Erkalten die Lösung mit Salzsäure, so scheidet sich nach einiger Zeit Salicylsäure (eventuell mit β-Naphtol gemengt) in feinen Nadeln ab.

Therapeutisch steht das Betol dem Salol sehr nahe. Wie dieses vom Pankreassaft und von den Fermenten der Darmschleimhaut in Salicylsäure und Phenol gespalten wird, so erleidet jenes unter den gleichen Bedingungen eine Zerlegung in Salicylsäure und Naphtol. Die Ausscheidung folgt durch den Urin als Salicylursäure und als Naphtylschwefelsäure.

Von den **Naphtalinmonocarbonsäuren**, $C_{10}H_7 - CO.OH$, sind zwei isomere Modificationen, die α- und β-Naphtoësäure bekannt. Dieselben werden dargestellt durch Kochen von α-, bezüglich β-Cyannaphtalin: $C_{10}H_7.CN$ (Naphtonitril), mit alkoholischer Kalilauge:

$$C_{10}H_7.CN + KOH + H_2O = C_{10}H_7 - CO.OK + NH_3.$$

Nach beendeter Umsetzung wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst und die filtrirte Lösung mit Salzsäure zersetzt. Die ausgeschiedene Naphtoësäure ist alsdann zu sammeln, auszuwaschen und aus verdünntem Alkohol umzukrystallisiren.

Die α-Naphtoësäure, $C_{10}H_7 - CO.OH$, krystallisirt in farblosen, bei 160° C. schmelzenden, sublimirbaren Nadeln, die in kochendem Wasser schwer, in heissem Alkohol leicht löslich sind.

Die β-Naphtoësäure (Isonaphtoësäure) $C_{10}H_7 - CO.OH$, krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen, sublimirbaren, bei 182° C. schmelzenden Nadeln, welche schwer in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Beim Erhitzen mit Aetzbaryt zerfallen beide Naphtoësäuren in Naphtalin und Kohlensäure.

Die beiden Naphtoësäuren finden an Stelle von Benzoësäure in der Anilinfabrication Verwendung. α-Naphtoësäure ist auch als Antisepticum arzneilich empfohlen.

Oxynaphtoësäuren, Naphtolcarbonsäuren, $C_{10}H_6(OH) - CO.OH$, werden aus α- und β-Naphtolnatrium, entsprechend der Darstellung der Salicylsäure, durch Einwirkung von Kohlensäureanhydrid gewonnen. Nadelförmige, bei 186° C., bezüglich bei 156° C., schmelzende Krystalle. Ihre Lösungen werden durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt. Als Antiseptica empfohlen.

Iron, $C_{13}H_{20}O$, der den Geruch der Veilchenwurzel (Rhiz. Iridis) bedingende Stoff, und das isomere Jonon, $C_{13}H_{20}O$, ein künstlich aus Citral dargestelltes Ersatzmittel des Veilchengeruches, sind Tetramethylderivate des Naphtalins. Das Iron ist ein Methylketon, welches beim Erhitzen mit amorphem Phosphor durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser in den Kohlenwasserstoff Iren, $C_{13}H_{18}$, übergeht, ein farbloses, in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht lösliches Oel.

AD. KREUTZ.

Natrium, *Sodium*, $\overset{I}{Na} = 23$. Einwerthiges Alkalimetall, von DAVY 1807 durch Elektrolyse des Aetznatrons gewonnen. Es findet sich in der Natur zumeist als Chlorid, ferners in vielen Feldspatharten, als Nitrat (Chilisalpeter), Borat (Borax) etc. Die Darstellung erfolgt durch Erhitzen eines innigen Gemenges von Natriumcarbonat mit Kohle, durch Einwirkung geschmolzenen Aetznatrons auf erhitztes Eisencarbid, oder durch Elektrolyse von Chlornatrium unter Anwendung von metallischem Quecksilber als Kathode.

Das elementare Natrium bildet ein weiches, silberweisses, an der Luft nicht haltbares Metall, das Wasser unter lebhafter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Aetznatron zersetzt. Mit anderen Metallen liefert es Legirungen, von denen namentlich gewisse Kaliumlegirungen, die flüssig, quecksilberähnlich sind, in der zahnärztlichen Praxis Anwendung finden, um die nach Absterben oder Abtödten der Pulpa im Wurzelkanal entstandenen septischen Stoffe in aseptische umzuwandeln.

Natrium-Verbindungen. Die Natriumverbindungen sind in Wasser fast alle leicht löslich und resorbirbar; schwierig löslich ist das saure pyroantimonsaure Natrium (daher die Anwendung von pyroantimonsaurem Kalium zum Nachweis von Natrium-Verbindungen), kaum oder gar nicht löslich sind die verschiedenen Polysilicate. Zum Nachweis von Natrium in seinen Verbindungen benutzt man ausser der oben angegebenen Reaction auch die Gelbfärbung, welche der farblosen Bunsenflamme auch noch durch ganz minimale Natriummengen ertheilt wird, oder das Spektroskop; charakteristisch für die Natriumverbindungen ist die intensiv gelbe Linie D, die sich bei stärkerer Vergrösserung in zwei, neben einander liegende parallele Linien auflöst.

Natriumoxyde. Natriumoxyd, Na_2O, entsteht nach WÖHLER durch Glühen von Natriumnitrat mit Braunstein; mit Wasser vereinigt es sich unter Erwärmung zu Natriumhydroxyd (Aetznatron), NaOH, das als *Natrium hydrooxydatum*, *Natrium hydricum seu causticum* als Aetzmittel in Verwendung steht. Man erhält es meist durch Zerlegung von Soda mit Aetzkalk, ferner als Nebenproduct in den Sodafabriken, bei Aufarbeitung der Mutterlauge aus der Soda-Krystallisation. Chemisch reines Aetznatron wird aus metallischem Natron durch Einwirkung von destillirtem Wasser gewonnen. Es bildet eine feste weisse Masse von faseriger Structur, die an der Luft Feuchtigkeit und CO_2 anzieht und beim Erhitzen zu einer klaren ölartigen Flüssigkeit schmilzt. In Wasser löst es sich zu einer stark alkalisch reagirenden Flüssigkeit, Natronlauge *(Liquor Natri caustici)*, die mehr als Reagens im Laboratorium, denn als therapeutisches Mittel Anwendung findet.

Natriumdioxyd, *Natrium superoxydatum*, Na_2O_2, entsteht beim Erhitzen von metallischem Natrium in Luft- oder Sauerstoff-Ueberschuss, ferners durch Glühen von Natriumnitrat an der Luft. — In neuerer Zeit wird es fabriksmässig dargestellt und für technische und medicinische Zwecke zu verwerthen gesucht. — Es bildet eine feste weisse Masse von stark oxydirenden Eigenschaften, die beim Kochen mit Wasser Sauerstoff, beim Behandeln mit verdünnten Säuren Wasserstoffsuperoxyd gibt. Im Handel kommt als Oxygenpulver ein Gemisch von Natriumsuperoxyd mit anderen Salzen (namentlich Magnesiaverbindungen) vor.

Natriumbromid, Bromnatrium, *Natrium hydrobromicum, Natrium bromatum,* NaBr, entsteht nur schwer direct aus den Elementen, besser aus BrH und Natronlauge, oder aus Eisenbromid und Natriumcarbonat. Es krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur in monoklinen, 2 H_2O einschliessenden Säulen, bei Temperaturen über 30° C in wasserfreien Würfeln. Es schmeckt alkalisch salzig, ist in Wasser leicht löslich, die wässerige Lösung reagirt neutral. Das officinelle Salz bildet ein weisses, krystallinisches, in 1·2 Theilen Wasser und in 5 Theilen Alkohol lösliches Pulver. — Es wird an Stelle von Bromkalium in der Medicin benützt.

Prüfung: Zerriebenes Natriumbromid, auf weissem Prozellan ausgebreitet, darf sich auf Zusatz weniger Tropfen verdünnter Schwefelsäure nicht sofort gelb färben und darf befeuchtetes Lakmuspapier nicht sofort violettblau färben (Bromat und Carbonat). Die wässerige Lösung (1 = 20) darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser (Metalle) noch durch Baryumnitratlösung (Sulfate) verändert werden. Ph. Germ. lässt nur circa $^3/_4$% Chlornatriumgehalt zu, Ph. Austr. circa 2·5%.

Natriumchlorid, Chlornatrium, Kochsalz, *Natrium hydrochloricum, Natrium chloratum*, NaCl, ist die verbreitetste Natriumverbindung. — Es findet sich in mächtigen Lagern als Steinsalz in fast allen Ländern der Erde, ausserdem in Lösungen (Salzsoolen, Salzteiche), ferner imprägnirt in Thon (durch Auslaugen gewinnbar), im Meerwasser und in einigen Seen (todtes Meer), ausserdem als körnige Efflorescenz im Wüstensand. Vermöge seiner enormen Bedeutung für Industrie und Haushalt wird es aus all diesen natürlichen Vorkommnissen gewonnen. Die bequemste Methode ist die des Bergbaues aus den natürlichen Lagern. Aus dem salzhaltigen Thon wird es durch Auslaugen und Eindampfen der mittelst Gradirwerken concentrirten Lösung gewonnen, in ähnlicher Weise auch aus den natürlich vorkommenden Salzsoolen. Die Salzsoolenmutterlauge wird auf Bromide und Sulfate verarbeitet. Aus dem Meerwasser gewinnt man Chlornatrium in heissen Gegenden durch freiwillige Verdunstung des ersteren in flachen Bassins (Salzgärten), in kalten Gegenden durch Ausfrierenlassen. Eine Kochsalzlösung hat nämlich einen niedrigeren Gefrierpunkt, als reines Wasser; überlässt man also Meerwasser dem freiwilligen Gefrieren, so scheiden sich zunächst reine Eiskrystalle ab und es bleibt eine concentrirtere Chlornatriumlösung zurück, aus der man durch Eindampfen das Kochsalz darstellen kann. Die Meersalzmutterlaugen zeichnen sich durch einen hohen Gehalt an Chlormagnesium aus; ausserdem enthalten sie noch Magnesium- und Kaliumsulfat, sowie Magnesiumbromid. — Zur Darstellung von reinem Chlornatrium löst man käufliches Kochsalz in Wasser und fällt die heisse Lösung mit Natriumcarbonat aus; man filtrirt von den aus den Carbonaten des Calciums und Magnesiums etc. bestehenden Niederschlag ab und neutralisirt im Filtrat das überschüssig zugesetzte Na_2CO_3 mit reiner verdünnter Salzsäure. Beim Eindampfen der Lösung hinterbleibt ein für die meisten chemischen Zwecke genügend reines Chlornatrium. Das Natriumchlorid krystallisirt wasserfrei in Formen des regulären Systems, zumeist in Würfeln, von einem specifischen Gewicht über 2. Es ist in Wasser leicht löslich, reagirt vollständig neutral und schmeckt rein salzig. Beim Erhitzen verknistern manche Sorten; es schmilzt bei circa 770° C. und verflüchtigt sich dabei ein wenig; bei Weissgluth ist es unter Bildung weisser Dämpfe flüchtig. Bei der Lösung in Wasser findet Temperaturabnahme statt; auch Chlornatrium und Schnee zerfliessen mit einander gemengt unter Wärmebindung, daher die Anwendung des Chlornatriums zu Kältemischungen. Für gewerbliche und sonstige Zwecke wird das Kochsalz um es für den menschlichen Genuss unbrauchbar zu machen denaturirt d. h. mit Bitterstoffen etc. versetzt.

Natriumjodid, Jodnatrium, *Natrium jodatum*, JNa, entsteht nicht durch directe Vereinigung der Elemente. Die Darstellung kann erfolgen durch Umsetzen von Baryum- oder Calciumjodid mit Natriumcarbonat oder -sulfat. Es krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur in grossen wasserhellen, 2 H_2O einschliessenden Prismen des monoklinen Systems, über 40° C. aber in wasserfreien Würfeln. — Die Krystalle verwittern an trockener Luft und zerfliessen an feuchter, sind in Wasser und Alkohol zu neutral reagirenden Flüssigkeiten löslich, schmelzen etwas schwerer als Jodkalium; die Schmelze erstarrt zu einer strahligen perlglänzenden Masse. Es färbt sich an der Luft allmählig gelb bis rosaroth bis braun. — Das officinelle Salz ist ein weisses, krystallinisches hygroskopisches Pulver, in 0·6 Theilen Wasser und 3 Theilen Weingeist löslich.

Prüfung: Die Lösung, mit verdünnter SO_4H_2 versetzt, darf beim Schütteln mit Chloroform letzteres nicht violett färben (jodsaures Kali); durch SH_2 oder Schwefelammon darf weder Niederschlag noch Dunkelfärbung eintreten (fremde Metalle). Chloride dürfen nur in Spuren vorhanden sein.

Natriumcarbonate sind 2 bekannt.

1. Natriumcarbonat, kohlensaures Natron, Soda, *Natrium carbonicum*, Na_2CO_3. Das kohlensaure Natron wird fabriksmässig zumeist nach zwei Verfahren dargestellt, deren eines als LE BLANC-Process, das andere als Ammoniumprocess bekannt ist. Beim LE BLANC-Verfahren wird aus Chlornatrium und Schwefelsäure erzeugtes Natriumsulfat durch Erhitzen mit Kohle und Calciumcarbonat in Natriumcarbonat übergeführt. Durch Einwirkung der Kohle auf das Natriumsulfat entsteht zunächst Schwefelnatrium Na_2S, das sich dann mit $CaCO_3$ zu Natriumcarbonat und Schwefelcalcium umsetzt. — Der Ammoniaksodaprocess nach SOLVAY beruht darauf, dass in eine Lösung von Chlornatrium bei nicht zu hoher Temperatur gleichzeitig CO_2 und NH_3 eingeleitet werden; es entsteht zunächst saures kohlensaures Ammon, das sich mit dem Chlornatrium zu Chlorammon und saurem kohlensaurem Natron umsetzt, welch letzteres als relativ schwer löslich sich abscheidet. Das gesammelte $NaHCO_3$ wird mit kaltem Wasser gewaschen und durch Glühen in Na_2CO_3 umgewandelt. Das so dargestellte Natriumcarbonat zeichnet sich durch besondere Reinheit aus und ist unter dem Namen SOLVAY-Soda bekannt. Das auf die eine oder andere Art dargestellte Natriumcarbonat bildet aus Wasser krystallisirt, grosse, durchsichtige, an der Luft verwitternde Krystalle, die H_2O einschliessen, in (1·6 Theilen kaltem und 0·2 Theilen siedendem) Wasser zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit löslich, in Alkohol unlöslich sind und beim Erhitzen unter Wasserverlust zu einem weissen, körnigen Pulver zerfallen.

Prüfung: Die Prüfung auf Reinheit erstreckt sich auf Metalle, Sulfate, Chloride, Ammonium (das Salz darf mit Natronlauge erwärmt keinen Ammoniakgeruch entwickeln). Der Gehalt an wasserfreiem Natriumcarbonat ist auf mindestens 37% festgesetzt, 1 *g* Natriumcarbonat soll daher zur Sättigung nicht weniger als 7 cm^3 Normal-Salzsäure erfordern (PH. GERM).

Das Natriumcarbonat findet Anwendung in der Seifen- und Glasindustrie, in der Chemie zum Abstumpfen von Säuren und als Aufschliessungsmittel. —

2. Natriumbicarbonat, Natriumhydrocarbonat, saures kohlensaures Natron, doppeltkohlensaure Soda, *Natrium bicarbonicum seu hydrocarbonicum*, $NaHCO_3$, entsteht bei dem Ammoniumsodaprocess (siehe oben). Es findet sich auch in einzelnen Mineralwässern, namentlich in den sogenannten Säuerlingen und Stahlquellen. Es bildet kleine, durchsichtige, wasserfreie Krystalle, oder ein weisses, krystallinisches Pulver, in etwa 10 Theilen Wasser zu einer schwach alkalisch reagirenden Flüssigkeit löslich.

Prüfung: Zu prüfen ist, ausser auf die beim Carbonat angegebenen Verunreinigungen, noch auf Monocarbonat, indem die wässerige Lösung (1=20) auf Zusatz von 3 Tropfen Phenolphtaleïnlösung sich nicht sofort röthen darf und die etwa langsam sich einstellende Röthung durch Zusatz eines Tropfens verdünnter Salzsäure entfärbt werden soll; das Monocarbonat soll höchstens in einer Menge von 2% vorhanden sein.

In der Medicin wird das Natriumbicarbonat als säuretilgendes Mittel benutzt.

Natriumnitrat, salpetersaures Natrium, Chilisalpeter, Natronsalpeter, *Natrium nitricum*, NO_3Na. Findet sich in der Natur in grossen Mengen an der Grenze von Peru und Chile etc. Das natürliche Product enthält Jodnatrium und jodsaures Natrium, die beim Umkrystallisiren in der Mutterlauge bleiben. — Es bildet wasserfreie, würfelähnliche, farblose, durchsichtige Rhomboëder (weshalb es auch „cubischer Salpeter" genannt wird), von salzig kühlendem Geschmack, die in Wasser etwas leichter (in 1—2 Theilen) löslich sind, als der Kalisalpeter und hygroskopisch sind, weshalb Natriumnitrat nicht zur Schiesspulverfabrication verwendet werden kann.

Prüfung: Zu prüfen ist mit Schwefelwasserstoff auf Schwermetalle, mit Ammoniumoxalat und Natriumphosphat auf Calcium und Magnesium, mit Silbernitrat und Baryum-

nitrat auf Chloride und Sulfate; mit Jodzinkstärkelösung darf die mit verdünnter Schwefelsäure versetzte wässerige Lösung (1=20) nicht sofort blau gefärbt werden (jodsaures Salz). Mit Kaliumferrocyanidlösung darf die wässerige Lösung nicht verändert werden (Eisen).

Natriumnitrit, salpetrigsaures Natron, *Natrium nitrosum*, $NaNO_2$, wird durch Erhitzen von Natriumnitrat mit milden Reductionsmitteln (Blei, Graphit, Eisen) gewonnen. Es krystallisirt leichter, als die entsprechende Kaliverbindung. An der Luft ist es nicht zerfliesslich. Im Handel kommt es entweder in Form kleiner Krystalle, oder geschmolzen und in Stangenform gegossen *(Natrium nitrosum in bacillis)* vor. Es findet im Laboratorium und in der Farbindustrie vielfach Anwendung zu Diazotirungszwecken; arzneilich ähnlich wie Amylnitrit, namentlich gegen Asthma.

Natriumphosphate sind 3 bekannt. Das normale, das $^1/_3$ saure und das $^2/_3$ saure. Dinatriumphosphat, Na_2HPO_4, das $^1/_3$ saure Salz, ist das als phosphorsaures Natron, *Natrium phosphoricum* schlechtweg bezeichnete Salz. Es entsteht beim Versetzen von Phosphorsäure mit Natronlauge bis zur Neutralisation; im Grossen gewinnt man es aus Knochenasche. Es bildet grosse, farblose, leicht verwitternde Krystalle von kühlem und salzigem Geschmak, die 12 Mol. Krystallwasser einschliessen. Dieses entweicht beim Erwärmen auf 100°. Bei weiterem Erhitzen schmilzt das Salz und verwandelt sich in Natriumpyrophosphat, $Na_4P_2O_7$. — Wird eine Dinatriumphosphatlösung mit der nöthigen Menge Natronlauge versetzt und abgedampft, so entsteht das normale oder Trinatriumphosphat, Na_3PO_4 das mit 12 H_2O in dünnen Prismen krystallisirt. — Das $^2/_3$ saure Salz, Mononatriumphosphat, NaH_2PO_4, entsteht durch Behandeln des Pyrophosphates mit Salpetersäure oder durch Versetzen der Lösung des Dinatriumphosphates mit so viel Phosphorsäure, bis eine Probe der Flüssigkeit mit Chlorbaryum keine Fällung mehr gibt. Rhombische Säulen, in Wasser leicht löslich, von deutlich saurer Reaction. Beim starken Glühen geht es in Natriummetaphosphat, $NaPO_3$ über, eine glasartige wasserhelle, luftzerfliessliche Masse.

Natriumsulfate. Das Natrium bildet mit Schwefelsäure ein neutrales und ein saures Sulfat. 1. Normales (neutrales) Natriumsulfat, Glaubersalz, secundäres schwefelsaures Natrium, *Natrium sulfuricum, Sulfas Sodae, Sal mirabilis Glauberi*, Na_2SO_4. Es kommt gelöst in vielen Mineralwässern vor, mit oder ohne Krystallwasser auftretend in grossen Ablagerungen in Spanien etc. Es wird gewonnen als Nebenproduct bei der Darstellung von ClNa aus Meerwasser oder Salzsoolen, ferner durch Umsetzung von ClNa mit Magnesiumsulfat bei Winterkälte (in Stassfurt, wo natürliches $MgSO_4$ als Kieserit in grossen Mengen vorkommt). Es bildet grosse, farblose, durchsichtige, monokline Krystalle ohne Geruch, von salzigem Geschmack, die 10 H_2O einschliessen, an der Luft verwittern und schliesslich zu einem weissen Pulver zerfallen. Beim Erhitzen auf 33° schmilzt das Salz in seinem Krystallwasser, bei weiterem Erhitzen wird es unter Verlust des Krystallwassers wieder fest und schmilzt neuerlich bei Rothgluth. Glaubersalz gibt gern sogenannte übersättigte Lösungen; es sind nämlich bei 18° C. etwa 48 Theile, bei 33° C. aber 327 Theile des wasserhaltigen Salzes in 100 Theilen Wasser löslich. Kühlt man nun eine bei 33° C. gesättigte Lösung auf Zimmertemperatur und selbst unter dieselbe ab, so krystallisirt kein Glaubersalz aus, trotzdem es unter normalen Umständen bei dieser Temperatur eine viel geringere Löslichkeit zeigt. Eine zweite merkwürdige Erscheinung ist die, dass die Löslichkeit des Glaubersalzes über 33° C. wieder abnimmt. Man erklärt diese Erscheinung durch Dissociation; beim Erhitzen der bei 33° C. gesättigten Lösung scheidet sich ein Theil des Salzes in wasserärmerem oder wasserfreiem Zustande ab.

Prüfung: Zu prüfen ist mit Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium auf Metalle, mit Natriumphosphat und Ammoniak, sowie Ammoniumoxalat auf Magnesium und Calcium, mit Silbernitrat auf Chloride, mit Kaliumferrocyanidlösung auf Eisen, mit Zinnchlorürlösung auf Arsen.

2. Saures Natriumsulfat, primäres schwefelsaures Natrium, $NaHSO_4$, entsteht, wenn man eine Lösung von Na_2SO_4 mit der äquimolecularen Menge Schwefelsäure versetzt und zur Krystallisation eindampft. — Lange, monokline Krystalle, die 1 H_2O einschliessen, beim Erhitzen zunächst Krystallwasser verlieren, und schliesslich unter Abgabe von SO_3 in SO_4Na_2 übergehen.

Natriumsulfide (Natriumsulfurete). Es gibt 5 Verbindungen des Natriums mit Schwefel: Na_2S, Na_2S_2, Na_2S_3, Na_2S_4, Na_2S_5, die der Reihe nach als Mono-, Di-, Tri-, Tetra- und Pentasulfid bezeichnet werden.

Das Natriummonosulfid (Einfach-Schwefelnatrium) Na_2S, entsteht durch Reduction von Natriumsulfat mit Kohle oder durch Wasserstoff; es bildet eine amorphe unschmelzbare, wasserlösliche Masse von anfangs hepatischem, dann ätzend alkalischem und bitterem Geschmack, die durch Säuren, auch CO_2, unter Entwicklung von H_2S zersetzt wird. Die ihm entsprechende Hydroverbindung, Natriumhydrosulfid, Natriumsulfhydrat, NaSH, entsteht durch völlige Sättigung von Natronlauge mit H_2S, ferners wenn H_2S über erhitztes Natrium geleitet wird. — Die übrigen Natriumsulfide sind noch wenig bekannt.

Das **Natriumsulfit**, *Natrium sulfurosum*, Na_2SO_3, durch Einleiten von SO_2 in Sodalösung bis zur Sättigung, Vermischen mit der gleichen Menge Sodalösung und Eindampfen zur Krystallisation erhalten, bildet 7 H_2O einschliessende monokline Prismen, deren wässerige Lösung alkalisch reagirt. — Natriumbisulfit, $NaHSO_3$, entsteht durch Einleiten von SO_2 in Sodalösung, bis letztere nach dem Umschwenken deutlich nach SO_2 riecht. Es bildet kleine Krystalle von saurer Reaction, leicht unter Abgabe von SO_2 zersetzlich. Beide Präparate dienen als Conservirungsmittel und zu Bleichzwecken.

Natriumsulfitbenzoat, *Natrium sulfurosobenzoicum*, durch Lösen äquivalenter Mengen Natriumsulfit und Natriumbenzoat erhalten, kommt als klare, farblose Flüssigkeit im Handel vor, die als Antisepticum empfohlen wird; eine 0·5%ige Lösung soll als Waschwasser für Wunden rasche Vernarbung derselben bewirken.

Natriumsilicat. Abgesehen von dem als Verbandmittel und gelindes Causticum benutzten Natronwasserglas *(Liquor Natrii silicici)*, kommen in der Natur eine Reihe unlöslicher, von sogenannten Polykieselsäuren sich ableitende Doppelsilicate vor, welche die als Natronfeldspathe, Zeolithe etc. bekannten Mineralien bilden.

Das **Natriumsiliciumfluorid**, Kieselfluornatrium, *Natrium silicio-fluoratum*, Na_2SiF_6, durch Einwirkung von Kieselfluorsäure auf Sodalösung erhältlich, bildet ein weisses, krystallinisches, in Wasser nur schwer lösliches Pulver ohne Geruch und Geschmack, das in feuchtem Zustande eine stark reizende Wirkung auf die Haut übt. Unter dem Namen Salufer wird es als Antisepticum empfohlen; nach ROBERTS wären selbst Lösungen von 0·2 in 100 Wasser schon sehr wirksam. Es wirkt nicht ätzend und soll namentlich für gynäkologische Zwecke und bei Caries der Zähne Anwendung finden.

Natriumbenzoat, *Natrium benzoicum*, $C_6H_5 . COONa$, entsteht beim Auflösen von Benzoësäure in Natronlauge und Abdampfen zur Krystallisation. Weisse Nadeln, die 1 Mol. H_2O enthalten und in Wasser und Weingeist löslich sind.

Natriumsalicylat, *Natrium salicylicum*, $C_6H_4\left\langle{OH \atop CO_2Na}\right.$, durch Absättigen von Salicylsäure mit Aetznatron dargestellt, bildet weisse, unangenehm süsslich schmeckende Nadeln, die in Wasser langsam, aber völlig löslich sind. Beim Erhitzen entwickelt es nach Phenol riechende Dämpfe; der verbleibende kohlige Rückstand braust mit Säuren auf und färbt die Flamme gelb. Anwendung findet es als Antipyreticum, gegen Gicht und Rheumatismus in

grossen Dosen. Da es, namentlich bei längerem Gebrauch, bei einzelnen Personen unangenehme Nebenwirkungen hervorbringt, wurde an seiner Stelle das Natriumsulfosalicylat $C_6H_3OH . SO_3H . CO_2Na$ empfohlen, das ein weisses krystallinisches Pulver, oder krystallinische Blättchen darstellt, leicht in Wasser löslich ist und besser vertragen werden soll, als das Salicylat.

Natriumtellurat Na_2TeO_4, ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver, wird in Gaben von 0·05 pro die gegen Nachtschweiss der Phthisiker nach COMBEMALE mit sicherem Erfolge angewendet.

Natriumsulforicinat oder Solvin, ein gegen Diphtherie empfohlenes Präparat, wird nach BERLIOZ durch Behandeln von Ricinusöl mit Schwefelsäure und Absättigen mit Natronlauge als sirupdicke, dunkelgelbe Flüssigkeit von charakteristischem Geruch und ricinusölartigem Geschmack erhalten. Wird dieselbe mit Wasser geschüttelt, so färbt das Schüttelwasser blaues Lakmuspapier roth. KOBERT hat schon vor Jahren darauf hingewiesen, dass dieses Präparat auch in starker Verdünnung rothe Blutkörperchen zu lösen vermag und vor der Anwendung desselben gewarnt.

Zur Gruppe der Alkalimetalle gehören ausser Kalium und Natrium noch die Elemente Lithium, Caesium, Rubidium, von denen ersteres, das sogenannte typische Element dieser Gruppe, in manchen Eigenschaften, namentlich den Löslichkeitsverhältnissen einzelner Salze (wie Carbonat und Phosphat) sich der Gruppe der Erdalkalien anschliesst, während Caesium und Rubidium wahre homologe Elemente des Kaliums bilden, wie sich dies in der Luftzerfliesslichkeit ihrer Carbonate, in der Unlöslichkeit ihrer Tartrate und Chloroplatinate etc. äussert.

Lithium, Li = 7, kommt in der Natur in einigen Mineralwässern gelöst, ferners in einer Anzahl von Mineralien, wie Lithiumglimmer, Triphylin, Petalit etc. vor. Zu seiner Darstellung aus lithiumhältigen Silicaten wird aus denselben zunächst ein Gemisch von Chlorlithium mit Chlornatrium, resp. Chlorkalium bereitet und letzterem durch Extraction mit Aether-Alkohol der Chlorlithiumgehalt entzogen; aus dem geschmolzenen Chlorlithium wird durch Elektrolyse unter Luftabschluss das metallische Lithium gewonnen. Es bildet ein silberweisses Metall, das auf der frischen Schnittfläche stark glänzt, an der Luft rasch anläuft und unter Steinöl aufbewahrt werden muss. Es ist härter wie Natrium, sehr zähe, schon bei gewöhnlicher Temperatur schweissbar, zersetzt Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur und löst sich in Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure unter stürmischer Gasentwicklung.

Die Lithiumverbindungen sind, mit Ausnahme des Carbonates und Phosphates, in Wasser meist ziemlich leicht löslich. Sie färben die Flamme intensiv carmoisinroth; ihr Spectrum zeichnet sich namentlich durch eine helle Linie im Roth und ein mehr nach rechts gelegenes, minder helles rothes Band aus. Das Lithiumoxyd Li_2O entsteht beim Verbrennen von Lithium in Sauerstoff oder durch Glühen von Lithiumnitrat als weisse krystallinische Masse, die sich in Wasser unter Bildung von Lithiumhydroxyd LiOH löst, das in Eigenschaften und Verhalten völlig mit dem Natriumhydroxyd übereinstimmt.

Das Lithiumcarbonat Li_2CO_3 entsteht beim Vermischen conc. Lösungen von Lithiumchlorid und Ammoncarbonat als weisses, lockeres Pulver, das in kaltem und heissem Wasser nur schwer löslich ist; in verdünnter Salzsäure löst es sich leicht unter Aufbrausen; die zur Trockene verdampfte Lösung hinterlässt einen in Aether-Alkohol völlig löslichen Rückstand (Prüfung auf ClK und ClNa). Ausser als Pulver oder in Pastillenform wird es auch in kohlensäurehältigem Wasser gelöst (als künstliches Mineralwasser) und als *Lithium carbonicum effervescens* gegeben.

Lithiumchlorid, Lithiumbromid, Lithiumjodid entstehen durch Lösung von Lithiumcarbonat in Salzsäure, resp. Bromwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure. Alle drei bilden weisse, luftzerfliessliche, in Wasser und Alkohol lösliche Krystallpulver, die ähnlich wie das Carbonat verwendet werden.

Lithiumphosphat Li_3PO_4 ist eines der wenigst löslichen Lithiumsalze; man erhält es durch Fällung einer Lithiumsalzlösung mit Natriumphosphat als weissen, krystallinischen Niederschlag (Reaction zum Nachweis von Lithium). — Lithiumsalicylat, *Lithium salicylicum* $C_7H_5O_3Li$, wird dargestellt, indem man 10 Th. Li_2CO_3 mit 37·5 Th. Salicylsäure und etwa 50 Th. Wasser auf dem Wasserbade zur Lösung bringt und die erhaltene Flüssigkeit bei gelinder Wärme abdampft. Es bildet ein weisses, krystallinisches, in Wasser und Weingeist lösliches Pulver von süsslichem Geschmack und saurer Reaction.

Das **Caesium**, $\overset{I}{Cs}$ = 133, 1860 von BUNSEN und KIRCHHOFF spektralanalytisch entdeckt, findet sich hauptsächlich im Pollux, ausserdem in keinen Mengen neben Rubidium in Salzsoolen, im Seewasser und in wenigen Mineralien. Das durch Elektrolyse des Chlorides dargestellte Metall ist stets mit Oxyd oder Subchlorid verunreinigt; bei Anwendung von Quecksilber als Kathode bildet sich ein körniges, silberweisses Amalgam, das Wasser sehr

energisch zersetzt. — Das Caesiumchlorid CsCl bildet luftzerfliessliche Krystalle, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, mit Platinchlorid ein äusserst schwer lösliches Doppelsalz geben und sich mit den Chloriden des Cadmiums, Quecksilbers, Antimons zu molecularen Verbindungen vereinigen. WELLS und PENFIELD haben in neuerer Zeit Trihalogenverbindungen des Caesiums dargestellt, die dem schon länger bekannten Kaliumtrijodid KJ_3 analog sind. — Caesium-Ammoniumbromid $CsBr + 3 BrNH_4$ wurde von LAUFENAUER in Tagesgaben von 3—6 *g* als Antiepilepticum empfohlen. — Caesiumsulfat Cs_2SO_4 bildet luftbeständige, wasserfreie Prismen, die in Wasser leicht löslich sind; analog dem Kaliumsulfat bildet es mit den Sulfaten des Aluminiums, Chroms etc Alaune. — Wird seine wässerige Lösung mit Barytwasser versetzt, so entsteht Caesiumhydroxyd Cs(OH) eine weisse, krystallinische, höchst caustische Masse, die aus der Luft Wasser und CO_2 anzieht. — Zum Nachweis des Caesiums in seinen Verbindungen bedient man sich hauptsächlich des Spektroskopes. Caesium zeigt im Spektrum zwei scharfe blaue Linien. Mit Platinchlorid entsteht ein sehr schwer löslicher Niederschlag von Platin-Caesiumchlorid, durch Weinsäure wird aus conc. Lösungen weisses Bitartrat gefällt.

Das **Rubidium**, $\overset{1}{Rb} = 85$, ist ein glänzendes, gelblichweisses Metall, das an der Luft sofort blaugrau anläuft, daher unter Petroleum aufbewahrt werden muss. Es zersetzt selbst bei gewöhnlicher Temperatur Wasser mit ausserordentlicher Heftigkeit unter Bildung von Rubidiumhydroxyd und Entwicklung von Wasserstoff, der sich in Folge der entwickelten Reactionswärme entzündet und mit röthlich violetter Flamme verbrennt. — Mit den Halogenen und mit Schwefel vereinigt es sich direct unter Feuererscheinung. — Seine Verbindungen sind denen des Kaliums vielfach isomorph und zeigen auch ähnliche physiologische Wirkungen. — Das Rubidiumchlorid RbCl bildet glasglänzende, leicht zerdrückbare, luftbeständige, in Wasser und Alkohol lösliche Würfel, die beim Erwärmen verknistern und bei beginnender Rothglut schmelzen. Es liefert Doppelverbindungen mit den Chloriden vieler Metalle und Nichtmetalle, von denen das durch seine Unlöslichkeit ausgezeichnete Rubidiumplatinchlorid Rb_2PtCl_6 zum qualitativen Nachweis und zur quantitativen Bestimmung des Rubidiums dient. — Aehnlich in Darstellung und Verhalten sind Rubidiumbromid RbBr nnd Rubidiumjodid RbJ. Ersteres liefert mit Bromammon ein Doppelsalz der Zusammensetzung $RbBr_4(NH_4)_3$, ein weisses, krystallinisches, wasserlösliches Pulver von anfangs kühlendem, später salzigem Geschmacke. Auch dieses Salz wurde von LAUFENAUER (in mehrmals täglich wiederholten Gaben zu 2 *g*) gegen Epilepsie und Nervenaffectionen versucht. — Das Jodrubidium, Rubidiumjodid, Rubidium jodatum, krystallisirt in glänzenden, luftbeständigen Würfeln von mildem, salzartigem Geschmacke und ist in Wasser unter Temperaturerniedrigung leicht löslich. Es wird an Stelle von Jodkalium, als mindergiftig empfohlen. Zur Prüfung des Jodrubidiums ist zu bemerken, dass dasselbe in wässeriger Lösung nicht alkalisch reagiren darf; 1 *g* muss sich in 2·5 cm^3 Wasser klar und farblos lösen; diese Lösung darf beim Sättigen mit Chlorgas keinen weissen Bodensatz (Jodkalium) geben. Ferner sei das Präparat frei von Chlor und Jodsäure (das Filtrat, nach dem Versetzen mit Ammoniak und Silbernitrat, darf, mit Salpetersäure übersättigt, weder bis zur Undurchsichtigkeit getrübt, noch dunkel gefärbt werden).

Rubidiumcarbonat, Rb_2CO_3, eine hygroskopische, sandige Masse, und Rubidiumbicarbonat $RbHCO_3$, glasglänzende, harte Krystalle, sind ohne medicinische Bedeutung. — Das Rubidiumsulfat Rb_2SO_4 bildet, ähnlich dem Caesiumsulfat, Alaune und Doppelsalze mit Magnesiumsulfat.

Zum Nachweis von Rubidium-Verbindungen benutzt man die prächtig rothe Flammenfärbung; das Spektrum weist mehrere im Violett gelegene Linien auf. — Mit Platinchlorid und weinsaurem Natron geben Rubidiumlösungen Niederschläge, die den entsprechenden Caesiumfällungen analog zusammengesetzt sind. — Zur Trennung von Rubidium und Caesium benutzt man Antimonchlorür ($SbCl_3$), welches das Caesium in Form eines in Salzsäure löslichen Doppelsalzes ausfällt, während Rubidium in Lösung bleibt.

A. KWISDA.

Nucleïnstoffe. Mit dem Namen „Nucleïnstoffe“ bezeichnet man gewisse organische Verbindungen der Phosphorsäure, welche sich im Thier- und Pflanzenreich in weiter Verbreitung vorfinden. Man kann diese Substanzen nach ihren physiologischen Beziehungen und nach ihrem chemischen Verhalten in zwei Gruppen eintheilen.

Die erste Gruppe umfasst die echten Nucleïnstoffe. Diese finden sich in den Kernen der jugendlichen entwicklungsfähigen Thier- und Pflanzenzellen vor und enthalten alle einen Atomcomplex, den man als den der Nucleïnsäure bezeichnet.

Die zweite Gruppe ist ebenfalls in weiter Verbreitung in den Zellen vorhanden, kommt aber speciell in denjenigen Organen oder Producten vor,

die als Nahrung für den jugendlichen wachsenden Organismus dienen, also zum Beispiel in der Milch der Säugethiere, im Dotter der Eier von Vögeln, Fischen u. s. w., im Endosperm der Pflanzensamen. Diese enthalten die Nucleïnsäure nicht, wohl aber eine analoge organische Phosphorverbindung. Man kann diese letzteren Substanzen, im Gegensatz zu den eigentlichen „Nucleïnstoffen," als „Paranucleïnstoffe" bezeichnen.

Die **Nucleïnsäure** wurde zuerst von MIESCHER unter dem Namen „Nucleïn des Lachssperma's" beschrieben, sie wurde später von ALTMANN auch aus anderen Organen dargestellt. Zu ihrer Darstellung aus Thymus verfährt man nach A. KOSSEL und A. NEUMANN folgendermassen: Man digerirt die zerhackte und gereinigte Substanz der Thymusdrüse mit Wasser, fällt das wässerige Extract mit Barytwasser, rührt den Niederschlag mit Wasser an und kocht ihn nach sorgfältiger Neutralisation mit Essigsäure stundenlang mit Wasser aus. Die hiebei entstehende wässerige Lösung des Barytsalzes wird mit alkoholischer Salzsäure gefällt, der Niederschlag ist Nucleïnsäure. Das Präparat kann durch Lösung in Ammoniak und nochmalige Fällung mit alkoholischer Salzsäure gereinigt werden (Genaueres siehe „Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft" 27, S. 2215).

Die Nucleïnsäure, welche aus dem Lachssperma nach der früheren Methode von MIESCHER oder aus der Thymusdrüse und anderen Geweben nach dem eben angeführten Verfahren dargestellt wird, ist ein weisses, nicht krystallinisches Pulver, in heissem Wasser leicht, in kaltem weniger löslich, in Alkohol, Aether u. s. w. unlöslich oder sehr wenig löslich. Sie fällt Eiweisslösung bei saurer Reaction der Flüssigkeit, indem sie sich mit dem Eiweiss zu den sogenannten „Nucleïnen" verbindet (ALTMANN).

Die Nucleïnsäure besitzt stark saure Reaction und bildet mit den Alkalien lösliche Salze. Die Zusammensetzung der aus Lachssperma gewonnenen Säure entspricht nach MIESCHER der Formel $C_{29}H_{49}N_9P_3O_{22}$, die aus Thymus erhaltene Substanz ergab nach KOSSEL und NEUMANN etwas abweichende Resultate. Hieraus und aus anderen Thatsachen ergibt sich die Existenz mehrerer unter einander verschiedener Säuren.

Bei Zersetzung der freien Nucleïnsäure durch die Einwirkung siedenden Wassers zerfällt sie unter Bildung der sogenannten „Nucleïnbasen": Adenin ($C_5H_5N_5$), Guanin ($C_5H_5N_5O$), Hypoxanthin ($C_5H_4N_4O$), Xanthin ($C_5H_4N_4O_2$). Die Bildung dieser der Harnsäure-Gruppe zugehörigen Substanzen wurde zuerst von A. KOSSEL an den Verbindungen der Nucleïnsäure, den Nucleïnen, und später an der Nucleïnsäure selbst festgestellt. Es ergibt sich aus dieser Thatsache mit Wahrscheinlichkeit, dass auch die Harnsäure aus den Nucleïnstoffen hervorgeht, und diese Idee ist später von STADTHAGEN, HORBACZEWSKY und anderen Forschern weiter verfolgt worden.

Neben den Nucleïnbasen, die in organischer Bindung (nicht als Salze) in der Nucleïnsäure vorhanden sind, bildet sich nach den Untersuchungen von A. KOSSEL u. A. NEUMANN bei der Einwirkung siedenden Wassers „Paranucleïnsäure," eine in Wasser lösliche, eiweissfällende Säure, deren Alkalisalze die Ebene des polarisirten Lichtes rechts drehen und der die Formel $C_{16}H_{25}N_3P_2O_{12}$ zukommt. Bei weiterer Einwirkung zerlegt sich diese nach KOSSEL und NEUMANN in mehrere organische Stoffe: Thymin, eine neutrale, schön krystallisirende Substanz von der Zusammensetzung $C_5H_6N_2O_2$, Cytosin, eine ebenfalls in grossen Krystallen erscheinende Base ($C_{21}H_{30}N_{16}O_4$ + 5 aq), Lävulinsäure, Ameisensäure und Phosphorsäure. Die Entstehung von Lävulinsäure neben Ameisensäure beweist, dass in der Nucleïnsäure eine den Kohlenhydraten zugehörige organische Gruppe vorhanden ist. Das aus der Nucleïnsäure des Thymus abgespaltene Kohlenhydrat ist aber nicht im Stande Kupferoxydhydrat in alkalischer Flüssigkeit zu reduciren.

In welcher Form die Phosphorsäure in der Nucleïnsäure oder überhaupt in den Nucleïnstoffen vorhanden ist, darüber liegen keine sicheren Angaben vor.

Wenn man Nucleïnsäure zu einer angesäuerten Eiweisslösung hinzufügt, so entsteht ein Niederschlag, welcher aus einer Verbindung von Eiweiss mit Nucleïnsäure besteht und — wie schon erwähnt — den Namen Nucleïn führt. Derartige Verbindungen kommen in den Zellkernen in weiter Verbreitung vor (siehe Artikel Organchemie unter „Zelle"). Es gibt Nucleïne, welche in Wasser ziemlich reichlich löslich sind, und solche, die sich nur in geringen Spuren auflösen. Wir unterscheiden also verschiedenartige Nucleïne. Dass es eine grosse Zahl derartiger Stoffe geben kann, ergibt sich aus der Existenz mehrerer Nucleïnsäuren und aus der Thatsache, dass verschiedenartige Eiweisskörper, Propeptone (Albumosen) und selbst relativ einfach zusammengesetzte Substanzen, wie Antipepton („Fleischsäure"), Verbindungen mit Nucleïnsäure eingehen. Wir können also künstlich viele verschiedenartige „Nucleïne" aus Nucleïnsäure und Eiweiss darstellen und es ist nicht zu bezweifeln, dass auch in den Zellen verschiedenartige Nucleïne vorkommen. Die Verbindung zwischen Nucleïnsäure und Eiweiss ist eine recht feste und es gelingt nur ausserordentlich schwer, sie durch chemische Eingriffe ohne Zerstörung des Moleküls der Nucleïnsäure zu lösen. Bei tiefer greifenden Zersetzungsprocessen erhält man natürlich aus den Nucleïnen neben Zersetzungsproducten der Nucleïnsäure, auch noch Eiweiss oder die Spaltungsproducte der Eiweisskörper, wie dies zuerst von A. Kossel dargethan worden ist (Zeitschrift für physiolog. Chemie Bd. III. S. 284, Bd. IV. S. 290 u. f., Untersuchungen über die Nucleïne und ihre Zersetzungsproducte Strassburg 1881). Ausserdem sind aber unter den Zersetzungsproducten gewisser Nucleïne noch reducirende Kohlenhydrate gefunden worden und zwar eine Hexose neben einer Pentose in dem Nucleïn der Hefe (A. Kossel) und eine Pentose in dem Nucleïn der Pankreasdrüse (Hammarsten). Woher diese reducirenden Kohlenhydrate oder die Pentosen stammen, ob sie aus der Zerlegung einer besonderen in diesen Nucleïnstoffen enthaltenen Nucleïnsäure hervorgehen, oder ob sie neben Nucleïnsäure an das Eiweissmolekül angefügt sind, das ist noch nicht festgestellt.

Die Nucleïne besitzen einen sauren Charakter und bilden lösliche Salze mit den Alkalien. Für viele Nucleïne charakteristisch ist ihre Widerstandsfähigkeit gegen Pepsinsalzsäure. Während die Eiweissstoffe im Allgemeinen durch Pepsinsalzsäure leicht in Lösung übergeführt werden, werden die meisten Nucleïne durch dies Lösungsmittel nur allmälig angegriffen, oder sogar aus löslichen Verbindungen niedergeschlagen. Die Nucleïne haben im Durchschnitt einen Gehalt von 4 Procent Phosphor.

Ausser den beschriebenen Verbindungen der Nucleïnsäure mit Eiweiss kommen noch andere derartige Stoffe in den Zellen vor, welche einen viel geringeren Gehalt an Phosphor besitzen. Wir können uns ihre Entstehung denken, indem wir annehmen, dass die Nucleïne weiterhin mit Eiweissstoffen in Verbindungen getreten sind. Diese Annahme wird als richtig erwiesen durch das Verhalten der erwähnten phosphorärmeren Stoffe zu Pepsinsalzsäure oder auch in gewissen Fällen zu Salzsäure allein. Hiebei findet eine Zerlegung statt und es bildet sich Nucleïn und ein Eiweisskörper (beziehungsweise Propepton). Eine derartige complicirtere Verbindung ist z. B. das Nucleohiston, welches aus Thymusgewebe dargestellt werden kann und dessen Verhalten von Lilienfeld genauer untersucht worden ist (Zeitschrift für physiol. Chemie Bd. 18, S. 473).

Es ergibt sich also, dass wir drei Gruppen von echten Nucleïnstoffen unterscheiden müssen: erstens Nucleïnsäuren, zweitens Verbindungen von Nucleïnsäuren mit wenig Eiweiss, sogenannte Nucleïne, drittens Verbindungen der Nucleïnsäuren mit viel Eiweiss, complicirte Nucleïnstoffe, auch „Nucleoproteïde" genannt.

Ganz analoge Verhältnisse zeigen sich bei den Paranucleïnstoffen. Auch diesen scheint eine Säure zu Grunde zu liegen, welche der Nucleïnsäure ähnlich ist. Zwar hat man bisher diese Säure aus den Paranucleïnstoffen noch nicht in einer für die genauere Untersuchung ausreichenden Weise erhalten können, wohl aber ist es, wie A. KOSSEL und A. NEUMANN dargethan haben, möglich, aus dem Nucleïn durch Erhitzen mit Wasser eine Säure darzustellen, deren Verbindungen mit Eiweiss sich völlig wie Paranucleïn verhalten. Es ist also die Annahme gerechtfertigt, dass diese aus der Nucleïnsäure dargestellte „Paranucleïnsäure“ mit der in den Paranucleïnen enthaltenen Säure identisch ist.

Die Paranucleïne sind früher mit zu den Nucleïnen gerechnet und auch als „Nucleïne“ bezeichnet worden. A. KOSSEL hat sodann gezeigt, dass einzelne „Nucleïne“ bei der Zersetzung die genannten Basen liefern, andere hingegen nicht und hat vorgeschlagen, die Bezeichnung „Nucleïne“ (oder „Nucleïnstoffe“) auf die ersteren allein zu beschränken, für die letzteren hingegen den Namen „Paranucleïne“ („Paranucleïnstoffe“) zu wählen. Das Auftreten der Nucleïnbasen unter den Spaltungsproducten bildet also das hauptsächliche Unterscheidungsmerkmal beider Gruppen. Daneben machen sich freilich auch physiologische Unterschiede geltend, insofern als die Nucleïne in ihrem Vorkommen mehr an den Zellkern gebunden sind, während die Paranucleïnstoffe vielfach unabhängig von den Kerngebilden angetroffen werden.

Die Paranucleïne wurden zuerst von MIESCHER und LUBAVIN als Verdauungsproducte des Eidotters und des Caseïns unter dem Namen „Nucleïne“ beschrieben. HAMMARSTEN machte später darauf aufmerksam, dass eine salzsaure Lösung von Caseïn bei der Einwirkung des Pepsins allmälig einen Niederschlag abscheidet, welcher aus Paranucleïn besteht. Die Paranucleïne zeigen also unter Umständen dieselbe Widerstandsfähigkeit gegen Pepsinsalzsäure, wie gewisse Nucleïne, es ist aber kaum zu bezweifeln, dass es auch lösliche Modificationen des Paranucleïns gibt. Die Paranucleïne verschiedener Herkunft sind mehrfach analysirt worden, diese Analysen dürften aber vorläufig noch kein allgemeineres Interesse besitzen, da Kriterien der Reinheit bei diesen Stoffen schwer zu erlangen sind, und weitere Schlussfolgerungen an die Resultate der Analysen nicht geknüpft werden können. Es sei nur bemerkt, dass der Phosphorgehalt 2—3 Procent beträgt, und dass in den Paranucleïnen Eisen enthalten ist.

Ebenso wie die Nucleïne erscheinen auch die Paranucleïne in Verbindung mit reichlichen Mengen von Eiweiss und diese Verbindungen sind sehr verbreitet in den Zellen und deren Producten. Sie werden von O. HAMMARSTEN als „Nucleoalbumine“ bezeichnet. Hiezu gehören zum Beispiel die Caseïne, die Vitelline und andere Proteïde. Wie schon erwähnt, werden diese complicirten Substanzen in ähnlicher Weise zerlegt, wie die „Nucleoproteïde“; unterwirft man sie der Einwirkung von Pepsinsalzsäure, so spaltet sich aus ihnen ein Paranucleïn ab. A. KOSSEL.

Oelsäurereihe. Die Säuren dieser Reihe enthalten 2 Wasserstoffatome weniger als die zugehörigen gesättigten Fettsäuren, oder anders ausgedrückt, man nimmt in ihnen eine doppelte Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen an.

Ihr ganzes Verhalten erinnert durchaus an das der Fettsäuren. Die Anfangsglieder der Reihe sind wie in jener flüssig, unzersetzt flüchtig und im Wasser löslich. Mit steigendem Kohlenstoffgehalt werden sie fest, wasserunlöslich und sind nicht mehr unzersetzt flüchtig.

Durch Reductionsmittel gehen sie unter Anlagerung von 2 Wasserstoffatomen in die gesättigten Verbindungen über, durch Addition von Chlor- Brom- oder Jodwasserstoff liefern sie sogleich monohalogenisirte Säuren. Oxy-

dationsmittel pflegen ein Zerreissen der Kette zwischen den doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen herbeizuführen.

Der Ameisen- und Essigsäure vermögen ungesättigte Säuren nicht zu entsprechen, wohl aber ist diese Möglichkeit bei der Propionsäure gegeben:

$$\underset{\text{Propionsäure}}{CH_3 . CH_2 . COOH} \qquad \underset{\text{Akrylsäure}}{CH_2 : CH . COOH}$$

und diese Akrylsäure genannte Verbindung $C_3H_4O_2$ ist das Anfangsglied der Oelsäurereihe.

Erhitzt man Glycerin mit wasserentziehenden Mitteln z. B. Kaliumbisulfat, so verliert es zweimal die Elemente des Wassers und geht in Akroleïn über:

$$\underset{\text{Glycerin}}{C_3H_8O_3} - \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} = \underset{\text{Akroleïn}}{CH_2 : CH . CHO}$$

Das Akroleïn (s. S. 181) ist nun der zur Akrylsäure gehörige Aldehyd, die man aus ihm durch Oxydation (z. B. mittelst Silberoxyds) erhält. Auf diesem Wege zuerst gewonnen und noch häufig auf ihm dargestellt, gibt es heute auch zahlreiche andere Methoden, die sie liefern. Die Akrylsäure ist für gewöhnlich eine Flüssigkeit, deren Schmelzpunkt bei + 7°, deren Siedepunkt bei 140° liegt, und deren Geruch an Essigsäure erinnert. Sie ist ausserordentlich viel in chemischer Beziehung untersucht worden, weil sie als Anfangslied der ganzen Reihe ein hervorragendes Interesse in theoretischer Beziehung bietet. Praktische Verwerthung findet sie nicht.

Die drei **Crotonsäuren** $C_4H_6O_2$, die es gibt, sind die nächsten Homologen der Akrylsäure, nämlich:

$$\underset{\text{Gewöhnliche Crotonsäure}}{CH_3 . CH : CH . COOH} \qquad \underset{\text{Isocrotonsäure}}{CH_2 : CH . CH_2 . COOH} \qquad \underset{\text{Methylakrylsäure}}{CH_2 : C\langle{}^{CH_3}_{COOH}} \; ^{*)}$$

und zwar nach der älteren Anschauung; während Wislicenus und mit ihm viele Andere in der Crotonsäure und Isocrotonsäure jetzt nur stereochemisch isomere Säuren sehen, bei denen dann das Verhältnis dem der Fumar- zur Maleïnsäure entspricht, und deren räumlich zu verstehende Formeln hiernach so wiederzugeben sind:

$$\underset{\text{Crotonsäure}}{\begin{array}{l} HC . CH_3 \\ \;\,\| \\ HC . COOH \end{array}} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Isocrotonsäure}}{\begin{array}{r} HC . CH_3 \\ \| \;\;\;\;\;\; \\ HOOC . CH \end{array}}$$

Die gewöhnliche Crotonsäure ist zuerst durch Kochen von Allylcyanid mit Kalilauge erhalten, also auf rein theoretischem Wege aufgebaut worden:

$$\underset{\text{Allylcyanid}}{CH_3 . CH : CH . CN} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} = \underset{\text{Crotonsäure}}{CH_3 . CH : CH . COOH} + \underset{\text{Ammoniak}}{NH_3}$$

Sie findet sich auch im rohen Holzessig und ist eine in Nadeln krystallisirende Verbindung vom Schmelzpunkt 72° und Siedepunkt 181°.

Die Isocrotonsäure findet sich ebenfalls im rohen Holzessig und ist gleichfalls auch auf theoretischem Wege dargestellt. Sie ist eine bei —15° noch nicht erstarrende Flüssigkeit, die stechend nach Buttersäure riecht, und bei 172° nicht ganz unverändert siedet.

Die Methylakrylsäure findet sich im Römisch-Kamillenöl, wird aber wegen der schwierigen Abscheidung aus diesem leichter synthetisch dargestellt. Sie krystallisirt in Prismen vom Schmelzpunkt 16° und siedet bei 160·5°.

---

*) Anmerkung. Es lässt sich noch eine vierte isomere Säure von der gleichen Summenformel denken, wenn man eine ringförmige Bindung von 3 Kohlenstoffatomen untereinander annimmt. Die Formel der Säure wird dann $\begin{array}{l} H_2C \\ \;\,| \\ H_2C \end{array} \!\!\rangle CH . COOH$, und sie ist hiernach zu bezeichnen als Trimethylencarbonsäure. Auch sie ist dargestellt und unterscheidet sich, wie die Theorie vorraussehen lässt, dadurch von den Crotonsäuren, dass sie, da in ihr keine „doppelte Bindung" vorkommt, auch kein Brom etc zu addiren vermag.

Von den zahlreich möglichen nächsten Homologen der Crotonsäuren, denen also die Summenformel $C_5H_8O_2$ zukommt, sind bisher 8 dargestellt, von denen wir hier nur zwei, nämlich die Angelika- und Tiglinsäure besprechen wollen.

Die **Angelikasäure** wird aus der Angelikawurzel in der Art gewonnen, dass man diese mit Kalkmilch auskocht. Im Filtrat hat man dann die Säure nebst Essigsäure und Valeriansäure in Form von Kalksalzen. Destillirt man das Kalksalz nunmehr mit Schwefelsäure, so geht mit den Wasserdämpfen ein Oel über, das beim Abkühlen zu Krystallen der Angelikasäure erstarrt, während ihre Begleiter gelöst bleiben. Sie ist auch im Römisch-Kamillenöl reichlich vorhanden. Es kommt ihr wahrscheinlich die Constitution

$$CH_2:CH.\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}.COOH$$

zu. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 45°, ihr Siedepunkt bei 185°.

Die **Tiglinsäure** findet sich im Crotonöl, und entsteht bei anhaltendem Kochen der reinen Angelikasäure. Wie FITTIG gezeigt hat, führt Brom bei Lichtabschluss die Angelikasäure zuerst in Tiglinsäure über, mit welcher es sich sodann verbindet. Eine Methode ihrer Darstellung auf synthetischem Wege, die wir ihrer Complicirtheit halber hier nicht wiedergeben wollen, macht es sehr wahrscheinlich, dass ihr die Constitution $CH_3.CH:C\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown COOH\end{matrix}$ zukommt, wonach sie als Methylcrotonsäure zu bezeichnen wäre. Sie krystallisirt in nach Benzoësäure riechenden Tafeln, die bei 64.5° schmelzen und bei 198.5° sieden.

Der leichte Uebergang der Angelika- in die Tiglinsäure ist Veranlassung zur Ausführung zahlreicher Arbeiten zwecks Aufklärung dieses ihres Verhaltens gewesen, die vieles theoretisch sehr Werthvolle zu Tage gefördert haben.

Es sind nun zahlreiche weitere homologe Säuren dieser Reihe bekannt, die wir an dieser Stelle aber alle übergehen, weil sie kein besonderes Interresse für uns bieten, bis wir zur Oelsäure, die also der ganzen Reihe den Namen gegeben hat, kommen.

Der **Oelsäure** (Elaïnsäure, Oleïnsäure) kommt die Formel $C_{18}H_{34}O_2$, oder hinsichtlich der doppelten Bindung aufgelöst geschrieben

$$C_{14}H_{29}.CH:CH.CH_2.COOH$$

zu. CHEVREUL entdeckte sie 1811 gelegentlich seiner berühmten Arbeit über die Zusammensetzung der Fette. Sie kommt in fast allen Fetten und „nicht trocknenden“ Oelen an Glycerin gebunden vor, und zwar als „Trioleïn“, weil Glycerin als dreiwerthiger Alkohol drei Moleküle der einwerthigen Oelsäure bindet.

Die Oelsäure krystallisirt in bei 14° schmelzenden Nadeln, die bei 4° erst wieder erstarren, weshalb wir ihr für gewöhnlich als Flüssigkeit begegnen. Mit überhitztem Wasserdampf und im Vacuum ist sie unzersetzt destillirbar. Auf Lackmus reagirt sie nicht, auch nicht in alkoholischer Lösung.

Von ihren Salzen (Oleate) ist das Bleisalz hervorzuheben, weil es im Gegensatz zu dem der Stearinsäure und Palmitinsäure, mit denen die Oelsäure ja meist in den Fetten zusammen vorkommt, in Aether löslich ist, wodurch ihre Gewinnung zu einer sehr einfachen Operation wird.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt die Oelsäure glatt in palmitinsaures und essigsaures Kalium, während Wasserstoffgas entweicht

$$\underset{\text{Oelsäure}}{C_{17}H_{33}COOH} + \underset{\text{Kalihydrat}}{2\,KOH} = \underset{\text{Palmitinsaures Kalium}}{C_{15}H_{31}.COOK} + \underset{\text{Essigsaures Kalium}}{CH_3.COOK} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H_2}$$

eine Reaction, die zu Zeiten technisch verwerthet worden ist, um die flüssige

Oelsäure in eine für die Kerzenfabrikation brauchbare feste Säure zu verwandeln.

Beim Kochen mit Salpetersäure liefert sie eine sehr grosse Anzahl von Säuren verschiedener Fettsäurereihen, welche weniger Kohlenstoffatome als sie im Molekül enthalten. Durch salpetrige Säure wird sie dagegen in sehr merkwürdiger Weise verändert. Unter dem Einfluss dieser geht sie nämlich in eine isomere feste Säure, die den Namen Elaïdinsäure führt, über, welche aus Alkohol in Blättern vom Schmelzpunkt 44° krystallisirt.

Durch Erhitzen mit passenden Reductionsmitteln (z. B. Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 200°) geht sie in Stearinsäure über

$$\underset{\text{Oelsäure}}{C_{18}H_{34}O_2} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H_2} = \underset{\text{Stearinsäure}}{C_{18}H_{36}O_2}$$

und lässt man sie statt Wasserstoff Brom addiren, so erhält man die Dibromstearinsäure u. s. f.

Die **Erucasäure** $C_{22}H_{42}O_2$ ist ein höheres Homologes der Oelsäure und findet sich an Glycerin gebunden im Rüböl und im Oel des schwarzen und weissen Senfsamens. Sie krystallisirt in bei 34° schmelzenden Nadeln. Bei der Reduction in der bei der Oelsäure angegebenen Art liefert sie die zugehörige gesättigte Säure $C_{22}H_{44}O_2$ die Behensäure. Durch salpetrige Säure geht auch sie in eine feste isomere Verbindung, die Brassidinsäure über, welche bei 60° schmilzt. Ihr Bleisalz ist selbst in warmem Aether sehr schwer löslich.

In den sogenannten „trocknenden Oelen“ finden sich von der Oelsäure verschiedene, ihr aber sehr ähnliche Säuren, so im Leinöl die Leinölsäure $C_{18}H_{32}O_2$. Die trocknenden Oele haben die Eigenschaft, dünn auf Flächen aufgestrichen, unter Sauerstoffaufnahme fest zu werden, — während die eigentlichen Oele Fettflecke geben. Sie sind es daher, die in der Oelmalerei Verwendung finden. Sie trocknen noch weit schneller, wenn man ihre Oxydation künstlich einleitet, indem man sie mit Bleioxyd oder sonst geeigneten Sauerstoff abgebenden Agentien erhitzt. Die auf diesem Wege veränderten Oele dienen dann zur Firnissbereitung. — Im Ricinusöl findet sich als Glycerid die Ricinusölsäure $C_{18}H_{34}O_3$, eine dicke ölige Flüssigkeit, welche langsam zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Durch salpetrige Säure wird sie in die stereoisomere Ricinelaidinsäure verwandelt, welche schön krystallisirt und bei 51° schmilzt. Mit conc. Schwefelsäure gibt die Ricinusölsäure Sulforicinusölsäure (Ricinolschwefelsäure) $C_{18}H_{33}O_3.HSO_3$, die den wesentlichen Bestandtheil des in der Färberei benützten Türkischrothöles bildet.

LASSAR-COHN.

Organchemie oder Histochemie. Unter dieser Bezeichnung wollen wir die chemische Zusammensetzung des Thierkörpers zusammenfassend beschreiben, also alle auf die Chemie des thierischen resp. menschlichen Organismus bezüglichen Daten vereinigen.

I. Die chemische Zusammensetzung der Zelle.

Wenn man es versucht, mit den Hilfsmitteln der Chemie in das Wesen der Zelle einzudringen, so ergeben sich zwei verschiedenartige Gesichtspunkte für diese Bearbeitung. Zunächst entsteht die Frage: „Welches sind die chemischen Verbindungen, die in allen Zellen vorkommen, und die deshalb als wesentliche Bestandtheile der Zelle betrachtet werden müssen?“; und hieran knüpft sich die zweite Betrachtung: „Welches sind die chemischen Processe, die sich zwischen diesen Stoffen während des Lebens der Zelle vollziehen?“

Die Frage nach der chemischen Zusammensetzung der Zelle kann nicht etwa in der Weise behandelt werden, wie die nach der chemischen Beschaffenheit eines todten Products, etwa eines Minerals. Während des Lebens der Zelle befinden sich die chemischen Bestandtheile in einem Zustand, der sich bisher unserer chemischen Untersuchung wenig zugänglich gezeigt hat. Es

finden zwischen den einzelnen Bestandtheilen der Zelle Verbindungen oder Beziehungen statt, die sich lösen, sobald man versucht, mit chemischen Reagentien auf dieselben einzuwirken. Was wir als „Bestandtheile“ der Zelle oder des Protoplasmas bezeichnen, sind daher in den meisten Fällen nur Zersetzungsproducte desselben. Nur einzelne Stoffe, z. B. gewisse Nucleïnstoffe in den Kerngebilden, oder die todten Einschlüsse der Zelle: Fette, Stärke, Glykogen u. a. sind bereits in der Form im lebenden Organe enthalten, in der wir sie aus dem todten gewinnen.

Bei den mannigfachen Umformungen, deren die Zelle im Thier- und Pflanzenreich sich fähig erweist, darf es nicht überraschen, dass auch die chemischen Bestandtheile der Zelle sehr veränderliche sind. Wir finden in den Zellen verschiedener Thiere und verschiedener Organe derselben Species die grösste Mannigfaltigkeit und es könnte somit zweifelhaft erscheinen, ob man überhaupt von constanten chemischen Bestandtheilen der Zelle sprechen darf.

Indess ergaben die an jungen Zellen verschiedenartiger Herkunft angestellten Untersuchungen, dass sich in der That gewisse Stoffe in allen jugendlichen entwicklungsfähigen Zellen vorfinden. Diese nie fehlenden Bestandtheile sind als primäre Bestandtheile der Zelle oder des Protoplasmas bezeichnet worden.*) Wenn die jugendliche Zelle für eine bestimmte Function ausgebildet wird, so können diese primären Bestandtheile zum Theil verschwinden und es treten andere Stoffe auf, welche wir secundäre Bestandtheile nennen. Zu den letzteren gehören z. B. die Nahrungsstoffe, welche von der Zelle aufgenommen und in dieser unter Umständen bis zu ihrer Verwendung aufgespeichert werden können, ferner Stoffe, welche die Zelle für die Zwecke des gesammten Organismus producirt, resp. aufspeichert z. B. Fett, Blutfarbstoff u. a.

Als primäre Bestandtheile müssen nach den bisherigen Untersuchungen folgende betrachtet werden:

1. Die Gruppe der Eiweissstoffe.
2. Die Nucleïnsäure (meist in Verbindung mit Eiweiss).
3. Die Lecithin-Gruppe.
4. Die Cholesterin-Gruppe.
5. Anorganische Bestandtheile: saures phosphorsaures Kali, vielleicht auch Natrium, Kalium, Magnesium und Chlor.

Die Eiweissstoffe finden sich in der Zelle meist als zusammengesetzte Eiweissstoffe oder „Proteïde“ vor. In den Proteïden ist das Eiweissmolecül in Verbindung mit anderen organischen und anorganischen Atomgruppen. Besonders häufig finden sich solche Proteïde, in denen ein phosphorhaltiger Atomcomplex an das Eiweissmolecül angelagert ist. Dies ist in den Nucleïnen, die aus Eiweiss und Nucleïnsäure entstehen, der Fall; ferner findet sich eine Vereinigung von Eiweiss mit phosphorhaltigen Stoffen noch unbekannter Art in den Vitellinen und Caseïnen. Während die Nucleïne dem Zellkern eigenthümlich sind, finden sich die Vitelline im Protoplasma vor.

Die mikroskopische Betrachtung zeigt, dass das Protoplasma von grösseren und kleineren Körnchen durchsetzt ist. Ein Theil dieser Körnchen ist durch die von Zacharias bei Pflanzen angestellten Versuche als Eiweiss charakterisirt worden und zwar ergeben die Beobachtungen desselben Forschers, dass dies im Protoplasma abgelagerte Eiweiss die Rolle eines Reservestoffes spielt, da die Eiweiss-Körnung in solchen Fällen verschwindet, wo die Zelle gezwungen wird, von ihrer eigenen Körpersubstanz zu zehren. Der Nach-

*) Vglch. A. Kossel, Ueber die chemische Zusammensetzung der Zelle. E. du Bois-Reymond's Archiv f. Physiologie, Jahrgang 1891 (Verhandlung der physiologischen Gesellschaft in Berlin v. 30. Jan. 1891).

weis der Eiweisskörper wurde in diesem Falle geführt mit Hilfe einer von HARTIG angegebenen Reaction. Wenn man eine Pflanzenzelle mit Ferrocyankalium in essigsaurer Lösung behandelt, so fixirt sich die Ferrocyanwasserstoffsäure an denjenigen Stellen, wo Eiweiss vorhanden ist und ist nach sorgfältigem Auswaschen an diesen Orten durch Eisenchlorid als Berlinerblau nachweisbar.

Ob diese Körnungen, welche bei den thierischen Zellen in verschiedenartiger Form und Grösse zu beobachten sind („Granula“), und welche sich durch ihr verschiedenartiges Färbungsvermögen von einander unterscheiden, ebenfalls aus Eiweiss bestehen, ist noch nicht festgestellt, dürfte aber sehr wahrscheinlich sein.

Zuweilen findet sich das Eiweiss meist in den Zellen auch in körnigen oder krystallinischen Anhäufungen vor. Letzteres ist in Pflanzenzellen, seltener n thierischen beobachtet worden.

Während die meisten Eiweissstoffe der Zelle in Wasser oder Salzlösungen oder verdünnten alkalischen Flüssigkeiten leicht löslich sind, findet man auch andere, welche sich in allen Lösungsmitteln schwer auflösen. Solche sind als „schwer lösliche Nucleïnstoffe“ oder auch als „Plastin“ bezeichnet worden. Diese schwer löslichen Stoffe finden sich in pflanzlichen Zellen und zwar im Cytoplasma wie auch im Karyoplasma in Form eines Netzwerkes vor (ZACHARIAS) und können auch aus Eiterzellen oder aus den Spermatozoën höherer Wirbelthiere (z. B. des Stieres) in grösserer Menge gewonnen werden (MIESCHER). Auch hat man derartige schwer lösliche Stoffe aus den Plasmodien von Aethalium septicum dargestellt (REINCKE und RODEWALD).

Nach Ansicht von PFLÜGER soll das Eiweiss in der lebenden Substanz der Zelle eine andere Constitution haben, als im todten Zustand. Im Augenblicke des Todes soll eine Veränderung in der Lagerung der Atome vor sich gehen, welche mit der Umwandlung des cyansauren Ammoniaks in Harnstoff zu vergleichen wäre. Aehnliche Anschauungen hat auch O. LOEW entwickelt, doch sind die letzteren durch E. BAUMANN widerlegt worden.

Nach den Ansichten PFLÜGER's und denen von O. LOEW würde das Eiweiss das eigentlich Lebendige in der Zelle sein und alle anderen Stoffe dürften nur den Rang von Trabanten des Eiweisses einnehmen. Eine solche Auffassung lässt sich aber schwer in Einklang bringen mit der Thatsache, dass man bisher nie eine lebende Substanz gefunden hat, welche nur aus Eiweiss bestände. Stets sind andere Stoffe neben dem Eiweiss vorhanden und es liegt kein Grund vor, diesen eine geringere Bedeutung für den Lebensprocess zuzuschreiben.

Als ein zweiter primärer Bestandtheil der Zelle ist die Nucleïnsäure angeführt worden. Diese organische Säure kommt zum Theil in freiem Zustande, zum Theil als Eiweissverbindung in der Zelle vor (siehe „Nucleïnstoffe“).

Die Nucleïnstoffe finden sich im Zellkern und zwar in denjenigen Theilen des Kernes, welche als „Chromatin“ bezeichnet werden. Die Nucleïnsäure selbst und ihre Verbindungen mit Eiweiss haben einen sauren Charakter und deshalb färben sich die Chromatinbestandtheile des Kernes hauptsächlich mit solchen Farbstoffen, deren färbender Bestandtheil eine Base ist. Die Menge der Nucleïnstoffe steht im Allgemeinen im Zusammenhange mit dem Kernreichthum der Gewebe, die Muskeln sind ziemlich arm an Nucleïnstoffen, hingegen drüsige Organe und speciell die männlichen Geschlechtsdrüsen, sowie die Thymusdrüsen sehr reich an diesen Bestandtheilen. Das Blut derjenigen Thiere, deren rothe Blutkörperchen kernlos sind, ergibt bei der chemischen Verarbeitung sehr wenig Nucleïn (aus den Leukocyten herstammend), hingegen ist das Blut der Vögel, Amphibien, Reptilien, Fische reich an Nucleïnstoffen — eine Thatsache, die in dem Kerngehalt der rothen Blutkörperchen dieser Thiere ihre Erklärung findet. Freilich enthält nicht jeder Zellkern Nucleïn. Wo eine Zelle für eine specielle Function ausgebildet ist und ihre Fortpflanzungsfähigkeit verloren hat, da können auch unter Umständen die Nucleïnstoffe und mit ihnen die tinctoriellen Eigenthümlichkeiten der Kerne verloren gegangen sein. Dies ist bei den Ganglienzellen der Fall. Da durch

eine Reihe von Versuchen an Pflanzenzellen und an Infusorien nachgewiesen ist, dass ein kernloses Stück einer Zelle wohl eine Zeit lang leben, sich aber nicht fortpflanzen oder regeneriren kann, so hat man dem Kern eine Bedeutung für den Act der Neubildung zuschreiben müssen. Dies ergibt sich auch aus der Thatsache, dass jugendliche wachsende Gewebe sehr reich an Kerngebilden sind. Selbstverständlich muss man diese Function der Neubildung mit denjenigen Bestandtheilen des Kernes verknüpfen, welche für diesen charakteristisch sind und solche sind — soweit bisher bekannt — die Nucleïnstoffe. WEISSMANN hat denjenigen morphotischen Bestandtheilen des Kernes, welche zur Zeit der Mitose die Nucleïnstoffe in sich sammeln, den Kernschleifen, noch eine speciellere und höhere Function zuerkannt, da er in ihnen die Träger der Species-Eigenthümlichkeiten erblickt. Er bezeichnet diese Gebilde als „Idanten."

In allen lebensfähigen Zellen finden sich, wie HOPPE-SEYLER zuerst dargethan hat, Lecithine und Cholesterine vor, ferner saures phosphorsaures Kali, sehr häufig auch andere anorganische Salze und zwar besonders die des Natriums, Magnesiums und Calciums mit Phosphorsäure und Chlorwasserstoffsäure. Auch können diese Basen sich in Verbindung mit Eiweiss befinden.

Wenn die Zelle für eine bestimmte Leistung ausgebildet wird, wenn sie z. B. sich in eine Muskel- oder Nervenzelle umwandelt, so können verschiedene Veränderungen mit ihr vorgehen.

Die eine dieser Veränderungen beruht darauf, dass gewisse primäre Stoffe in überwiegender Menge producirt werden, dass somit die quantitativen Verhältnisse eine Verschiebung erleiden. Dies ist zum Beispiel bei der Entwicklung der Ganglienzellen zu beobachten, die gegenüber den embryonalen Zellen sehr reich an Lecithin und Cholesterin sind. Zugleich pflegen aber auch einzelne der primären Bestandtheile, z. B. die Nucleïnstoffe zu verschwinden und andere, der jugendlichen Zelle fremde Stoffe, die „secundären Bestandtheile", neu aufzutreten und dies ist die zweite Veränderung, welche die jugendliche Zelle bei ihrer Entwicklung (Differenzirung) erleidet. Diese secundären Bestandtheile sind ausserordentlich mannigfaltig. Wir können sie nach der Art ihres Auftretens in zwei Gruppen sondern.

Der ersten Gruppe gehören diejenigen secundären Stoffe an, welche in ihrer Verbreitung an keinen bestimmten Gewebstypus oder keine Thier- oder Pflanzen-Species gebunden sind, sondern welche durch grosse Gruppen des Thier- oder Pflanzenreiches hindurch in den verschiedensten Gewebsarten aufgefunden werden. Solcher Art sind die Fette (die Triglyceride höherer Fettsäuren), ferner der Traubenzucker. Eine sehr weite Verbreitung zeigt auch das Glykogen.

Im Gegensatze hierzu treten andere Stoffe vorwiegend oder ausschliesslich in bestimmten Gewebsarten auf. Das leimgebende Gewebe hat diesen Namen erhalten, weil es sich durch die Production von Collagen vor anderen Geweben auszeichnet. In ähnlicher Weise ist das Blut durch die Production von Blutfarbstoff, das Knorpelgewebe durch die Bildung von Chondroïtsäure (Chondroïtinschwefelsäure) ausgezeichnet. Aber es werden diese Producte nicht ausschliesslich im Blut oder im Knorpel aufgefunden, vielmehr ist der Blutfarbstoff auch in den Muskeln, die Chondroïtsäure auch in der Leber enthalten. Es gibt noch viele chemische Producte des thierischen Körpers, die zwar vorwiegend, aber nicht ausschliesslich in einem bestimmten Organe gebildet werden, die somit einen Uebergang zwischen den beiden Gruppen bilden. Das Protagon entsteht z. B. in grösster Menge in der Markscheide der Nerven, findet sich aber in kleinerer Menge auch in anderen Geweben des Thierkörpers vor.

Die secundären Stoffe werden entweder im Innern der Zelle oder in ihrer Umgebung aufgespeichert. Es kann auch die Ablagerung der secun-

dären Stoffe mit einer Umformung der ganzen Zelle Hand in Hand gehen; letzteres ist bei der Bildung der rothen Blutkörperchen der Fall.

Als Beispiele für die Zusammensetzung thierischer Zellen mögen hier 3 Analysen angeführt werden. Die erste ist von L. LILIENFELD an den Lymphzellen der Thymusdrüse, die zweite von F. HOPPE-SEYLER an den Eiterkörperchen, die dritte an kernreichen zelligen Gebilden: den Spermatozoen des Lachses von MIESCHER ausgeführt worden.

I. In 100 Theilen Trockensubstanz der Lymphzellen (LILIENFELD):

In 100 Theilen der Trockensubstanz.	
Gesammtphosphorgehalt	3,01
Gesammtstickstoffgehalt	15,03
Eiweissstoffe	1,76
Nucleïn	68,78
Histon	8,67
Lecithin	7,51
Fette	4,02
Cholesterin	4,40
Glykogen	0,80

II. In 100 Theilen organischer Substanz der Eiterzellen (HOPPE-SEYLER):

Eiweissstoffe	13,762
Nucleïn	34,257
Unlösliche Stoffe	20,566
Lecithin, Fette	14,383
Cholesterin	7,400
Cerebrin	5,199
Extractstoffe	4,433

III. In 100 Theilen Trockensubstanz der Spermatozoen des Lachses fand MIESCHER:

Nucleïnsäure	48,68
Protamin	26,76
Eiweissstoffe	10,32
Lecithin	7,47
Cholesterin	2,24
Fett	4,54

A. KOSSEL.

II. Epithelgewebe.

Sie bestehen aus Zellen, die durch eine geringe Menge von Intercellular-Substanz miteinander verkittet sind. Diese Zellen erfahren in den verschiedenen Epithelien die mannigfaltigste Differenzirung. Hierbei kann der biologische Werth einer Zelle vollkommen verloren gehen. Aber gerade in solchen Fällen sind die chemischen Charaktere des betreffenden Gewebes am schärfsten ausgeprägt und dem Studium am leichtesten zugänglich. Dies gilt vornehmlich von den verhornten und den verkalkten Epithelien.

Die ersteren bilden die Epidermis und deren sogenannte Anhangsgebilde, Haare, Nägel, Hufe, Hörner, Stacheln, Federn. Sie bestehen zum grossen Theil aus Keratin (s. bei Proteïnstoffe), das mit dem Alter der verhornten Zellen an Menge in denselben zunimmt. Zugleich zeichnen sich die Horngebilde durch ihren geringen Gehalt an Wasser und die reichliche Anwesenheit von Mineralsalzen aus. So hinterlassen Haare beim Verbrennen 5% Asche, in der sich viel Schwefelsäure, zum Theil von dem Schwefel des Keratins herrührend, an Alkali und Calcium gebunden vorfindet. Die Federn enthalten viel Kieselsäure.

An Stelle des Keratins finden sich in der Haut Wirbelloser andere Substanzen, die theils, wie die Skeletine KRUKENBERGS zu den Proteïnstoffen (s. dort) gehören, theils Kohlehydrate sind, wie das Tunicin und das Chitin.

Das Tunicin, zuerst in den Mänteln der Tunicaten gefunden, aber auch sonst bei Avertebraten vorkommend, ist nach den neuesten Untersuchungen von WINTERSTEIN mit der pflanzlichen Cellulose identisch.

Das Chitin findet sich hauptsächlich bei den Arthropoden, deren feste Schalen und Gerüste es bildet. Es ist ein gegen die Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren und starken Alkalilaugen äusserst widerstandsfähiger

Körper, der bei 110° getrocknet die Zusammensetzung hat: $C_{18}H_{30}N_2O_{12}$ und, wie LEDDERHOSE gezeigt hat, durch heisse concentrirte Salzsäure gespalten wird in Glycosamin und Essigsäure, nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Chitin}}{C_{18}H_{30}N_2O_{12}} + 4H_2O = \underset{\text{Glycosamin}}{2(C_6H_{13}NO_5)} + \underset{\text{Essigsäure.}}{3(C_2H_4O_2)}.$$

Durch Erhitzen mit Alkali und wenig Wasser auf 180° C wird das Chitin, wie ARAKI und HOPPE-SEYLER gezeigt haben, in einen Körper von der Zusammensetzung $C_{14}H_{26}N_2O_{10}$ übergeführt, den sie Chitosan nennen. Dabei wird Essigsäure abgespalten. Erhitzt man dieses Chitosan mit Essigsäureanhydrid, so verwandelt es sich in einen dem Chitin sehr ähnlichen, aber mit ihm nicht identischen Körper.

In den Haaren der Säugethiere findet sich häufig ein schwarzer Farbstoff, der in Wasser, Alkohol, Chloroform und verdünnten Säuren unlöslich ist, von Alkalien dagegen leicht gelöst wird. In dem aus Menschenhaaren isolirten Farbstoff fand SIEBER 8·5% N und 2·71—4·10% S, ausserdem Eisen. Diesem Farbstoff, namentlich bezüglich seines Verhaltens zu Alkalilösungen und seines hohen Schwefelgehaltes, nahe verwandt ist das aus melanotischen Sarkomen von Menschen und dem Harn daran erkrankter Patienten isolirte Phymatorhusin, dessen Zusammensetzung nach MÖRNER ist:

C	55·32—56·13%
H	5·65—6·33 „
N	12·30 „
S	7·97 „
Fe	0·063—0·081 „

Im Gegensatz zu diesen werden sowohl der aus melanotischen Sarkomen von Pferden und von NENCKI und SIEBER Hippomelanin genannte und der im Chorioideaepithel enthaltene schwarze Farbstoff nur schwer von Alkalien gelöst und sind frei von Schwefel. Das aus den Chorioiden von Rinderaugen dargestellte Pigment hatte folgende Zusammensetzung:

C	59·9—60·34%
H	5·02—4·61 „
N	10·81 „
Asche	2·15 „

Aehnliche Pigmente finden sich im Rete Malpighi der Haut, in der Arachnoidea, der Iris und auch bei niederen Thieren, z. B. den Tintenfischen. Alle diese Farbstoffe, deren Vorkommen keineswegs ausschliesslich an Zellen epithelialen Ursprunges geknüpft ist, werden mit den oben näher beschriebenen unter dem Namen Melanine zusammengefasst (Vergl. Thierische Farbstoffe S. 375).

In der Form der Verkalkung finden sich Epithelzellen im Schmelz der Zähne. Es ist das härteste und wasserärmste Organ des Körpers. Seine Härte ist dieselbe wie die des Apatits, mit dem die Schmelzprismen, meist sechsseitige Säulen, auch ihre Form und die Eigenschaft doppelbrechend zu sein, gemein haben. Diese wird bei den Schmelzprismen durch Erhitzen auf 800° verändert, beim Apatit nicht. Der Fluor-Gehalt der Schmelzprismen schwankt um 1% herum. Im Uebrigen sind die Mineralsalze in ihnen, und speciell das relative Verhältnis zwischen Calcium und Phosphorsäure dieselben wie in den Knochen. Der Chlorgehalt des Schmelzes ist relativ hoch, bis 0·21%. Die organische Substanz beträgt 2—4% und ist frei von Leim.

III. Drüsen.

Die Drüsen sind ebenso wie die im nächsten Capitel zu besprechenden Keimstöcke (Geschlechtsdrüsen) aus Epithelzellen zusammengesetzt. Sie enthalten sämmtlich die Eiweissstoffe, die sich auch sonst im Zellprotoplasma vorfinden, Albumin, Globuline, Nucleoalbumine, ferner, da die Drüsenzellen

wohlausgebildete Kerne haben, Nucleïne nebst ihren Spaltungsproducten, den Nucleïnbasen. Diese werden zusammen mit einigen anderen, beim Abbau der Eiweisskörper entstandenen Substanzen, wie Leucin, Harnstoff, Harnsäure und mehreren stickstofffreien, wasserlöslichen Körpern, wie Glycogen, Milchsäure etc. als Extractivstoffe beschrieben. Ferner lassen sich aus den Verdauungsdrüsen specifisch wirkende Fermente, oder deren als Zymogene bezeichneten Vorstufen darstellen. Die Drüsenkapseln nebst den von ihnen ausgehenden Strängen, welche die Verzweigungen der Gefässe und Nerven eine Strecke weit begleiten, bestehen aus leimgebendem Bindegewebe. Die Membranae propriae der Drüsenacini scheinen ebenso wie das Sarkolemm der Muskelfaser aus einer, dem Elastin (s. Proteïnstoffe) verwandten Substanz zu bestehen.

1. **Speicheldrüsen.** Man hat sie in Eiweissdrüsen und Schleimdrüsen eingetheilt. Zu den ersteren gehört die Parotis sowie die Submaxillaris einiger Pflanzenfresser, zu den letzteren die Submaxillaris und Sublingualis der meisten Säugethiere, sowie die kleineren Drüsen der Mundhöhle. Die Zellen der Eiweissdrüsen sind reich an Eiweissstoffen, speciell an Nucleoalbuminen. Die Schleimdrüsen enthalten zahlreiche, namentlich zur Zeit der Ruhe mit Mucin (s. Proteïnstoffe) vollgestopfte Zellen. Neben diesen finden sich, zwischen ihnen und der Membrana propria eingelagert, mucinfreie, eiweissreiche Zellen, welche die ersteren in Form der Gianuzzischen Halbmonde umgeben und namentlich zur Zeit der Erschlaffung der Drüse, nachdem sie durch die Secretion ihr Mucin verloren hat, in den Vordergrund der Erscheinung treten. Der wässrige Auszug der Speicheldrüsen enthält diastatisches Ferment.

2. **Pankreas.** Das Pankreas enthält reichliche Mengen von Albuminstoffen, Globuline und Albumine, ausserdem ein Nucleoproteïd, das von Hammarsten näher studirt worden ist. Er konnte es aus dem abgekühlten Filtrat der mit Wasser extrahirten und aufgekochten Drüse vom Rinde durch Essigsäure oder sehr verdünnte Salzsäure ausfällen. Die durch wiederholtes Lösen in Wasser mit möglichst wenig Alkali und nachheriges Fällen mit verdünnter Säure, und schliesslich durch erschöpfende Extraction mit Alkohol und Aether gereinigte Substanz hatte die Zusammensetzung:

C 43·62%; H 5·45%; N 17·39%; S 0·128%; P 4·48%.

Ausserdem enthielt die Substanz Eisen. Beim Sieden mit verdünnter Mineralsäure erhielt Hammarsten als Spaltungsproducte Nucleïnbasen, hauptsächlich Guanin, und einen reducirenden Körper, dessen Osazon bei 159° schmilzt und dieselben Reactionen gibt, wie die von Salkowski und Jastrowitz im Harne von Morphinisten aufgefundene Pentose. Durch Verdauen dieses Nucleoproteïdes mit Pepsinchlorwasserstoffsäure bleibt ein Nucleïn zurück mit 5·21% P. Aehnliche Nucleoproteïde hat Hammersten auch in der Leber und der Milchdrüse aufgefunden. Im Pankreas hat man ferner grosse Mengen von Nucleïn und Nucleïnbasen gefunden, und zwar nach Kossel: Xanthin 1—8 p. m., Hypoxanthin 3—4 p. m., Guanin 2—7·5 p. m. auf Trockensubstanz bezogen, und Adenin. Im Wasserextract der Drüsen befinden sich drei Fermente, ein diastatisches, ein proteolytisches, das Trypsin, und ein fettspaltendes, das Steapsin.

3. **Die Leber.** Die Reaction der frischen Leber ist alkalisch, einige Zeit nach dem Tode infolge der Bildung von Fleischmilchsäure sauer. Zu gleicher Zeit nimmt die Consistenz der Leber etwas zu. Man hat diese Erscheinung mit der Todtenstarre der Muskeln in Parallele stellen wollen. Doch ist es weder Plosz noch Halliburton gelungen, aus den Leberzellen Myosin darzustellen. Nach Letzterem kann man mit schwach alkalischen oder Neutralsalzlösungen folgende Eiweisskörper aus der Leber extrahiren:

1. Drei Globuline mit den respectiven Coagulationstemperaturen von 45, 56, und 70—75°. 2. Ein Albumin, das bei 70—73° gerinnt, und 3. Ein

Nucleoalbumin mit einem Phosphorgehalt von 1·45% und der Coagulationstemperatur von 60°.

Ferner finden sich in der Leber Nucleïne und deren Spaltungsprodukte, die Nucleïnbasen, die sich in reichlicher Menge unter den sogenannten Extractivstoffen finden. KOSSEL fand für 1000 Theile Trockensubstanz 1·97 Guanin, 1·34 Hypoxanthin und 1·21 Xanthin ausserdem, Adenin. Die hervorragendste Bedeutung unter den Extractivstoffen der Leber kommt dem Glycogen zu. Dies ist von BORNARD und HENSEN gleichzeitig in der Leber entdeckt. Doch ist die Eigenschaft, Glycogen zu bilden und aufzuspeichern, eine allgemeine Zellfunction.

Das **Glycogen** ist ein Kohlehydrat von der Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n$. Es ist nur in amorphem Zustande bekannt. Vollkommen gereinigt, ist es ein farb-, geruch- und geschmackloses Pulver, das in Wasser löslich ist. Diese Lösungen zeigen je nach der Concentration eine grössere oder geringere milchige Opalescenz. Es wird aus diesen gefällt durch Alkohol, namentlich bei Anwesenheit von etwas Kochsalz, ferner durch Bleiessig, Eisenchlorid und schwefelsaures Kupferoxydammoniak. Beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge erhält man ein benzoylirtes Glycogen, das ein in Wasser unlösliches körniges Pulver darstellt. Wässerige Lösungen von Glycogen drehen die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts. Doch wird die specifische Rotation des Glycogens von verschiedenen Autoren sehr verschieden angegeben. KULZ findet $[\alpha]_D = 211$, und unabhängig von der Concentration, HUPPERT gibt $[\alpha]_D = 196{\cdot}63$ an. Von Jod wird Glycogen weinroth gefärt. Man benutzt nach NASSE am besten eine mit Kochsalz gesättigte Lösung von Jodjodkali. Durch Sieden mit Alkalilösungen, die weniger als 2% Alkali enthalten, scheint es nicht wesentlich verändert zu werden. Durch Sieden mit verdünnten Mineralsäuren wird es in Dextrine, Maltose, schliesslich Glucose übergeführt. Dasselbe geschieht durch die Einwirkung diastatischer Fermente. Der Gehalt der Leber an Glycogen ist sehr wechselnd, er nimmt ab bei Arbeit und Hunger und steigt bei Ruhe und reichlicher Ernährung. Freilich haben die drei Hauptgruppen von Nahrungsstoffen: Kohlehydrate, Eiweiss und Fette einen verschiedenen Einfluss auf die Glycogenanhäufung in der Leber. In dieser Beziehung nehmen die Zucker-, Dextrine- und Stärke-Arten die erste Stelle ein. Aber auch den Eiweissstoffen kommt unzweifelhaft die Fähigkeit zu, selbst bei Abwesenheit von Kohlehydraten in der Nahrung, Glycogenbildung zu bewirken. Die Fette scheinen hierfür keine Bedeutung zu haben.

Unter den Extractivstoffen der Leber sind ferner zu nennen der Harnstoff und die Harnsäure. Letztere befindet sich besonders reichlich in den Lebern der Vögel. Schliesslich ist noch ein zuerst von DRECHSEL in der Pferdeleber, später von BALDI auch in anderen Organen gefundener Körper zu erwähnen, das J e c o r i n. Es ist dies eine phosphorhaltige, in Aether lösliche, daraus durch absoluten Alkohol fällbare Substanz, welche in alkalischer Lösung Kupferoxyd reducirt. P. MANASSE konnte aus ihr durch Verseifen mit Barythydrat die Spaltungsprodukte des Lecithins, Glycerinphosphorsäure, Neurin und Fettsäuren, und durch Spaltung mit Schwefelsäure einen Zucker erhalten, dessen Osazon denselben Schmelzpunkt (204—205°) wie das Glucosazon hatte.

Jede Leber enthält im normalen Zustande mehrere Procent Fett. Der Gehalt an demselben kann bei fettiger Degeneration bis gegen 20% steigen. Die Entscheidung, ob die Fetttröpfchen in den Leberzellen durch fettige Metamorphose des Protoplasmas, einem nekrobiotischen Vorgange oder durch Aufspeicherung von Fett, infolge günstiger Ernährungsbedingungen entstanden sind, ist in einzelnen Fällen durch den Anblick des mikroskopischen Bildes schwer zu erbringen. PERLS hat daher geglaubt, hierzu mit Vortheil die Ergebnisse der chemischen Analyse verwenden zu können. Nach ihm soll

bei Fettinfiltration der Wassergehalt der Leber abnehmen, die Menge der festen Bestandtheile aber, mit Ausnahme des Fettes, constant bleiben, während bei der Fettmetamorphose gerade diese abnehmen und der Wassergehalt nicht wesentlich von der Norm abweichen soll. Zum Beweise seiner Anschauung gibt er folgende Tabelle:

In je 100 Theilen feuchter Substanz	Wasser	Fett	fettfreie feste Substanz
Normale Leber (Mittel aus 8 Beobachtungen)	76,5	3,0	20,9
Säufer-Fettleber	62,1	19,5	18,4
Säufer-Fettleber	61,57	23,98	14,45
Hochgradige Fettleber.	43,84	43,84	12,32
Acute gelbe Leberatrophie	81,6	8,7	9,7
Perniciöser Icterus bei allgemeiner Adiposis	63,57	26,45	9,98

Die anorganischen Bestandtheile der Leber sind: Phosphorsäure, Kali, welche zusammen mehr als $^2/_3$ der Leberasche ausmachen, alkalische Erden, Natron, Schwefelsäure, Chlor und Eisen, letzteres in sehr wechselnder Menge. Bunge fand in blutfreien Lebern von Hunden und Katzen 0·01—0·355 p. m. auf die frische Substanz berechnet. Namentlich sind die Lebern junger Thiere und Säuferlebern sehr reich daran. Es findet sich zum Theil als phosphorsaures Salz, in seiner Hauptmenge an Eiweisskörpern gebunden.

Die Zusammensetzung der Leber eines gesunden, erwachsenen Menschen ist nach v. Bibra:

Wasser	76·17%
Unlösliche Gewebsbestandtheile . .	9·44
Eiweisskörper	2·40
Leim	3·37
Extractivstoffe	2·40
Fett	2·50

4. Die Nieren und Nebennieren. Ueber die Reaction der frischen Nieren herrscht Meinungsverschiedenheit. L. Liebermann findet sie sauer und gibt an, dass diese saure Reaction auch durch anhaltendes Waschen der Nieren mit Wasser nicht vermindert würde, also durch einen wasserunlöslichen Körper bedingt sein muss. Als diesen bezeichnet er eine in Wasser, Alkohol, Aether und verdünnten Mineralsäuren unlösliche Substanz, die er schon früher aus Magenschleimhaut durch künstliche Verdauung mit Pepsinchlorwasserstoffsäure erhalten und als Lecithalbumin bezeichnet hatte. Das Lecithalbumin ist ein stark sauer reagirender Körper, der in kalter Sodalösung und ätzenden Alkalilaugen aufquillt, in siedender Sodalösung sich auflöst. Er gibt die Eiweissreactionen und ist phosphorhaltig. Man kann aber aus ihm weder Nucleïn noch Nucleïnbasen, wohl aber durch Verseifen mit Alkalilauge die Bestandtheile des Lecithins, ausgenommen das Neurin, abspalten, nämlich höhere Fettsäuren und Glycerinphosphorsäure. Liebermann schreibt seinem Lecithalbumin eine besondere Rolle bei der Bildung des Magensaftes und des sauren Harnes zu, indem er sich vorstellt, dass es sich gierig eines Theiles des Alkalis des Blutes bemächtigt und so ein Ueberwiegen der Säureelemente in den beiden Secreten bewirkt. Entgegen der Angabe von Liebermann findet Halliburton die Reaction des frischen Nierengewebes nach Auswaschen von Lymphe und Urin mit physiologischer Kochsalzlösung alkalisch, bei Pflanzenfressern sowohl wie Fleischfressern. Längere Zeit nach dem Tode wird die Reaction sauer und zwar durch Bildung von Milchsäure, welche in der Marksubstanz rascher stattfindet als in der Rinde.

Was die Eiweisssubstanzen des Nierenparenchyms betrifft, so erhält man nach Halliburton, durch Extraction desselben mit 5%iger Lösung von schwefelsaurer Magnesia ein Filtrat, das nur Spuren von Albumin, vermuthlich von beigemischter Lymphe herrührend, enthält. Dagegen findet sich in ihm 1. ein Globulin, das bei 50—54° gerinnt, durch Eintragen von Magne-

siumsulfat in seine Lösung bis zu einen Gehalt von 95°, ferner durch Sättigung derselben mit Kochsalz vollkommen gefällt wird und keinen Phosphor enthält. Von verdünnter Essigsäure wird es aus seiner Lösung gefällt, von einem Ueberschuss derselben wieder leicht gelöst. 2. ein Nucleoalbumin, das von Essigsäure aus seinen Lösungen in Flocken fällbar, von einem Ueberschuss derselben nur schwer gelöst wird. Ebenso wird es durch Magnesiumsulfat und Kochsalz schwerer gefällt als das Globulin. Seine Coagulationstemperatur ist 60—68°. Es ist phosphorhaltig und zwar beträgt der Gehalt an Phosphor 0·37% der aschefreien Substanz. Beim Verdauen mit Pepsinchlorwasserstoffsäure wird Nucleïn aus ihm abgespalten. Ein mucinähnliches Nucleoalbumin findet sich nach LÖNNEBERG namentlich im Papillartheil der Nieren. Ob echtes Mucin in ihnen vorkommt, ist sehr zweifelhaft. Fett findet sich normaler Weise nur in sehr geringer Menge in ihnen. Zu den sogenannten Extractivstoffen der Nieren gehören: Xanthinkörper, Harnstoff, Harnsäure, Inosit, Glycogen, Leucin, Taurin. Die Quantität anorganischer Salze in ihnen ist sehr gering. OIDTMANN gibt 0·99 p. Mille (bezogen auf frisches Organ) an.

Die Nebennieren. Die Nebennieren enthalten Eiweisskörper und viel Lecithin, respective dessen Zersetzungsproducte, höhere Fettsäuren, Glycerinphosphorsäure und Neurin. Letzterem hat man die Giftigkeit des wässerigen Extractes des Organes zuschreiben wollen. Ferner hat P. MANASSE ein dem Jecorin (s. Leber) ähnlichen, aber nicht mit ihm identischen Körper in den Nebennieren von Pferden und Rindern entdeckt. Seine Zusammensetzung gibt MANASSE an zu:

41·43% C, 7·16% H, 1·8% S, 4·44% P, 0·3% N.

Es ist ebenso wie Jecorin in Aether löslich und wird daraus durch Alkohol gefällt. Ebenso erhält man durch Verseifen die Bestandtheile des Lecithins aus ihm, Fettsäuren, Glycerinphosphorsäure und Neurin. Dagegen reducirt es niemals Kupferoxyd in alkalischer Lösung. Wohl aber wird durch mehrstündiges Erhitzen mit zweiprocentiger Schwefelsäure auf 130° ein reducirender Körper aus ihm abgespalten. In der Marksubstanz der Nebennieren finden sich mehrere Chromogene, die durch Oxydation, schon durch den Sauerstoff der Luft in rothe Farbstoffe übergeführt werden.

5. **Die Milchdrüse.** Die eiweissreichen Zellen der Milchdrüsen enthalten mehrere Nucleoproteïde, aus denen durch Sieden mit verdünnter Mineralsäure eine reducirende Substanz abgespalten werden kann. Sie sind nicht näher studirt. Ferner enthalten die Milchdrüsen eine von THIERFELDER als Sacharogen bezeichnete Vorstufe des Milchzuckers. Dieses Sacharogen geht in den Wasserextract der Drüse über und unterscheidet sich von dem Glycogen durch den Mangel der für dieses charakteristischen Jodreaction, sowie durch den Widerstand, den es der saccharificirenden Wirkung des Ptyalins entgegensetzt. Seine Umwandlung in Milchzucker geschieht durch ein Ferment, das aus den Zellen nicht isolirt werden konnte.

6. **Die Schilddrüse,** *Glandula thyreoidea.* BUBNOW hat aus den Schilddrüsen von Menschen und Rindern drei von einander und von den übrigen Eiweisskörpern in ihrer elementaren Zusammensetzung nur wenig verschieschiedene Eiweissstoffe dargestellt, welche er Thyreoproteïne genannt hat. Das erste wurde den Drüsen durch Extraction mit 10 procentiger Kochsalzlösung, das zweite durch darauffolgende Behandlung mit sehr verdünnter Kalilauge in der Kälte entzogen und das dritte durch Digestion des Restes der Drüse mit derselben Kalilauge erhalten. Im wässerigen Extract der Thyreoïdea befinden sich durch Hitze coagulirbare Eiweisskörper und Leim, ferner Xanthin, Hypoxanthin, Paramilchsäure und Bernsteinsäure, aber kein Mucin. Man kann sogar nach GOURLAY die ganze Drüse mit Schwefelsäure kochen, ohne einen reducirenden Körper zu erhalten. Dagegen enthalten die Cysten bei Struma cystica, namentlich, wenn sie noch klein sind, reichliche Mengen von

Mucin oder dem ihm nahe verwandten Colloid. (S. unter Proteïnstoffe). Die grösseren enthalten nach HOPPE-SEYLER eine 7—8 procentige Lösung von Serumalbumin und Serumglobulin mit nur wenig Mucin. Daneben finden sich in ihnen Krystalle von Cholestearin und Calciumoxalat. Häufig ist die Cystenflüssigkeit durch Methämoglobin und Gallenfarbstoff gefärbt.

7. **Die Thymusdrüse.** Sie ist reich an coagulirbaren Eiweissstoffen und Nucleïnbasen, namentlich Adenin. Die Menge der letzteren beträgt nach KOSSEL und SCHINDLER 1·79 pro Mille in der frischen und 19·19 pro Mille in der getrockneten Drüse. Ferner enthält sie Milchsäure, Bernsteinsäure, Leucin, Inosit und Protagon.

IV. Die Keimstöcke, Geschlechtsdrüsen.

1. **Hoden, Testikel.** In den Hoden sind Serumalbumin und durch Sättigung mit Kochsalz aus ihrer Lösung fällbare Globuline nachgewiesen. Ferner enthalten sie Nucleïne und Nucleïnbasen, ausserdem enthalten sie Kreatin, Inosit, Leucin, Tyrosin, Lecithin, Cholestearin, Fette, Chlorkalium, Chlornatrium. GROHE fand in den Hoden eines Diabetikers Glycogen.

Der ejaculirte **Samen**, das Sperma, ist eine milchige, eiweisshaltige, nach POSNER auch Propepton enthaltende Flüssigkeit, die nach VAUQUELIN aus 900 Theilen Wasser, 100 Theilen festen Stoffen, von denen 60 organische, 40 anorganische Substanz sind, besteht. Er hat alkalische oder neutrale Reaction und einen specifischen Geruch. Dieser fehlt dem unmittelbar aus dem Vas deferens entnommenen Samen und scheint von dem Secret der Prostatadrüse herzurühren. Dasselbe stellt ebenfalls eine milchige, alkalisch reagirende Flüssigkeit dar, die etwas Eiweiss und Salze, namentlich Kochsalz enthält. Ausserdem findet sich in ihr eine eigenthümliche, Spermin genannte Base von der Zusammensetzung C_2H_5N, welche als phosphorsaures Salz aus eintrocknendem Sperma auskrystallisirt und die sogenannten BÖTTCHER'schen Spermakrystalle bildet. Sie sollen nach SCHREINER mit den im Blut und Lymphdrüsen bei Leukämie und im Auswurf bei Bronchialasthma aufgefundenen CHARCOT-LEYDEN'schen Krystallen identisch sein. Das Spermin, auch als SCHREINER'sche Base bezeichnet, ist, was neuerdings bestritten wird, nach LADENBURG und ABEL seiner chemischen Constitution nach Aethylenimin. Die Spermatozoën zeigen sich gegen chemische Reagentien äusserst widerstandsfähig, nur von heisser Alkalilauge werden sie vollständig gelöst. Sie enthalten Eiweiss, Lecithin, Cholesterin und Nucleïnsäure an eine eigenthümliche Base, dem Protamin gebunden. Es ist dies eine in Wasser lösliche, in Alkohol und Aether unlösliche Substanz, deren Platindoppelsalz nach PICKARD die Zusammensetzung hat: $PtCl_4 + 2\ (HCl.C_8H_{16}N_{4\frac{1}{2}}O_2)$; das salpetersaure wie das salzsaure Protamin lösen sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol, gar nicht in Aether. Die Lösungen der Protaminsalze werden gefällt durch Phosphormolybdänsäure, Jodquecksilber, Jodkalium und Ferricyankalium.

2. **Eierstöcke.** Die Eierstöcke sind nie Gegenstand chemisch-analytischer Untersuchungen gewesen. Die Corpora lutea enthalten einen gelblichen Farbstoff, das Luteïn. Mit diesem identische oder ihm sehr nahe verwandte Farbstoffe finden sich im Eigelb, Milchfett, auch in Pflanzen, z. B. in Maiskörnern. Die Luteïne sind alle in Alkohol, Aether und Chloroform löslich. Die Luteïne haben mit anderen Farbstoffen die Eigenschaft gemein, von Fetten gelöst zu werden, von denen sie deshalb schwer zu trennen sind. Man hat alle diese Pigmente unter dem Namen Lipochrome zusammengefasst. Lösungen von Luteïn absorbiren sehr stark blaues und violettes Licht. Mit dem Spectroskope untersucht, zeigen sie zwei charakteristische Absorptionsstreifen, einen auf F und den anderen zwischen F und G. Durch Sonnenlicht wird das Luteïn rasch unter Entfärbung zersetzt, ebenso durch Salpetersäure, wobei aber

zuerst ein blauer Farbstoff gebildet wird. Neben dem Luteïn enthalten die Corpora lutea häufig auch Haematoidinkrystalle.

Bei cystischer Degeneration der Ovarien enthalten sie oft charakteristische, mucinähnliche Stoffe, Colloid und Pseudomucin (Metalbumin) (s. unter Proteïnstoffe).

V. Die Milz.

Die Kapsel und das Balkenwerk der Milz bestehen aus leimgebendem Bindegewebe. Die Milzpulpa ist nie im reinen Zustande, sondern nur stets mit Bestandtheilen des Blutes vermengt, Gegenstand chemischer Untersuchung gewesen. Sie reagirt im frischen Zustande alkalisch, längere Zeit nach dem Tode, infolge der Bildung von Paramilchsäure sauer. Man fand in ihr flüchtige Fettsäuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, möglicher Weise von der Zersetzung des Blutfarbstoffes herrührend, ferner Fett, Lecithin, Cholesterin, Xanthinbasen und Harnsäure. Die Bildung der letzteren scheint in näherer Beziehung zur Function der Milz zu stehen. Nachdem man dies schon früher wegen der vermehrten Harnsäureausscheidung bei linealer Leukämie vermuthet hat, zeigte neuerdings Horbaczewski, dass wenn man Milzpulpa und Blut bei Körpertemperatur auf einander einwirken lässt, erhebliche Quantitäten von Harnsäure gebildet werden. Unter den Aschenbestandtheilen ist der Reichthum an Eisenoxyd und phosphorsaurem Natron zu bemerken, während der Gehalt an Kali zurücktritt. Das Eisen in der Milz findet sich zum Theil in organischer Verbindung mit Eiweisskörpern. Sehr häufig finden sich in der Milz namentlich der Pferde eisenhaltige Körnchen abgelagert, die in den von Nasse analysirten Fällen die Zusammensetzung hatten: 63—84% organische Substanz, 16—37 anorganische, davon mehr als die Hälfte Eisenoxyd und ein drittel Phosphorsäure. Bei jungen Thieren ist der Eisengehalt der Milz geringer als bei erwachsenen. In der trockenen Milzpulpa alter Pferde fand Nasse 5% Eisen.

VI. Das Muskelgewebe.

Jede Muskelfaser besteht aus dem Sarkolemmschlauch, der aus einer Substanz besteht, welche viel Aehnlichkeit mit dem Elastin oder Keratin zeigt, und einem eiweissreichen Inhalt. Zum Studium der Eiweisskörper des Muskels empfiehlt es sich, von dem sogenannten Muskelplasma auszugehen. Darunter versteht man nach Kühne die aus ganz frischen, vorher entbluteten Muskeln ausgepresste Flüssigkeit von alkalischer oder neutraler Reaction, welche ebenso wie das Blutplasma, die Eigenschaft hat, spontan zu gerinnen. Dieser Gerinnung des Muskelplasmas innerhalb des unverletzten Sarkolemmschlauches schreibt man die Erscheinung der Todtenstarre *(Rigor mortis)* zu. Kühne, der zuerst die Verhältnisse des Muskelplasma an Froschmuskeln studirte, die in einer Kältemischung mit abgekühlten Instrumenten zerkleinert und dann ausgepresst waren, bezeichnete den im Muskelplasma als Coagulum sich abscheidenden Eiweisskörper als Myosin, die zurückbleibende Flüssigkeit als Muskelserum. Halliburton, der mit Muskeln von Kaninchen arbeitete, zeigte, dass man aus dem Plasma derselben durch fractionirte Fällung mit Magnesiumsulfat zwei verschiedene Eiweisskörper gewinnen könne, welche beide spontan gerinnen. Er bezeichnete den ersten, der durch Eintragen von 50 *g* Magnesiumsulfat in 100 *cm* Plasma ausgefällt werden kann, als Paramyosinogen, den zweiten, der aus dem Filtrat durch weiteres Eintragen von Magnesiumsulfat, bis 94 *g* dieses Salzes auf 100 cm^3 des Plasma kommen, als Niederschlag erhalten werden kann, als Myosinogen. Dieses letztere wird durch Hinzufügen eines von ihm aus Muskeln, die Monate lang unter Alkohol lagen und dann über Schwefelsäuse getrocknet waren, durch Extraction mit Wasser erhaltenen Fermentes, des Myosinfermentes, in seine wässerige Lösung, als Coagulum gefällt, während das Paramyosinogen sich dabei nicht aus-

scheidet. Er betrachtete daher das Myosinogen als wesentlichen Bestandtheil des Muskelgerinnsels. Dagegen kommt v. FÜRTH durch sehr eingehende Versuche dieser Verhältnisse zu dem Resultat, dass der Hauptbestandtheil des KÜHNE-schen Myosins das Paramyosinogen HALIBURTONS sei.

1. **Paramyosinogen.** v. FÜRTH gewann das Muskelplasma, an dem er seine Studien machte, in folgender Weise. Es wurden Kaninchen von der Vena jugularis aus 250—400 *cm* auf Körpertemperatur erwärmter physiologischer Kochsalzlösung eingeflösst. Darauf liess er das Thier verbluten, indem ihm weitere Mengen der Kochsalzlösung durch die Vene infundirt wurden. Nach dem Tode des Thieres wird die untere Körperhälfte desselben mit weiteren Mengen der Kochsalzlösung durchspült, bis aus der unteren Hohlvene eine ganz klare Flüssigkeit abfliesst. Die Muskeln wurden dann sofort, aber ohne Anwendung von Kälte, zerkleinert, mit physiologischer Kochsalzlösung und Bimsstein verrieben und ausgepresst.

Aus dem so dargestellten Plasma isolirte v. FÜRTH das Paramyosinogen entweder durch Diffusion oder durch fractionirte Fällung mit Ammoniumsulfat. Im ersten Falle wird der nach Entfernung der Salze im Dialysatorschlauch zurückbleibende Niederschlag von Globulinen in 10—15-procentiger Salmiaklösung aufgeschwemmt, welche nur das Paramyosinogen löst. Im zweiten wird die Plasmalösung mit gesättigter Ammoniumsulfatlösung versetzt, bis die Mischung 23 Procent des Salzes enthält. Der dabei entstehende Niederschlag wird mit 23 procentiger Ammoniumsulfatlösung ausgewaschen, abermals in physiologischer Kochsalzlösung aufgelöst und wiederum mit gesättigter Ammoniumsulfatlösung gefällt. Diese Procedur wird zwei bis drei Mal wiederholt.

Klare Paramyosinogenlösungen trüben sich spontan beim längeren Stehen und setzen einen flockigen Niederschlag ab. Diese Umwandlung des Paramyosinogens in eine fibrinähnliche Modification, die v. FÜRTH Myosinfibrin nennt, erfolgt um so rascher, je höher die Temperatur ist. Paramyosinogenlösungen trüben sich beim schnellen Erhitzen zwischen 44—47° und geben zwischen 47—50° einen sich gut absetzenden, flockigen Niederschlag. Mehrere Minuten auf 50° erhitzt, wird das Paramyosinogen aus seinen Lösungen vollständig gefällt. Durch Kohlensäure, Essigsäure und Mineralsäure wird das Paramyosinogen als flockiger Niederschlag gefällt. Derselbe ist im Ueberschuss der Essigsäure und Mineralsäuren, sowie in starken Alkalien löslich, dagegen unlöslich in Neutralsalzlösungen.

2. **Myosinogen.** Zur Darstellung desselben bediente sich v. FÜRTH eines albuminfreien Plasmas, daran erkenntlich, dass es kein jenseits 70° coagulirendes Eiweiss enthält. Man gewinnt es, indem man die Muskeldurchspülung mit Chlornatriumlösung sehr lange fortsetzt. Aus einem solchen Plasma kann man das Myosinogen durch Dialyse isoliren. Hierdurch wird das Myosinogen, im Gegensatz zum Paramyosinogen, nicht gefällt. Die salzfreie Lösung des Myosinogens kann von geringen Spuren beigemengten Paramyosinogens durch Erhitzen auf 52° befreit werden. Da das Myosinogen aus seiner Lösung durch Eintragen von Ammoniumsulfat in dieselbe erst auszufallen beginnt, wenn sie 26 Procent von diesem Salze enthält, während das Paramyosinogen schon bei einem Gehalt von 29 Procent vollständig gefällt wird, so kann man beide durch fractionirte Fällung mit diesem Salze trennen. Auch aus albuminhaltigem Plasma kann man durch Erhitzen auf 52° und Abfiltriren des Niederschlages ein Filtrat erhalten, das ausser Myosinogen nur noch Salze und Extractivstoffe enthält. Die Myosinogenlösungen sind ganz klar, von goldgelber Farbe und neutraler Reaction. Die Coagulationstemperatur des Myosinogens liegt zwischen 55—65°. Sie nimmt mit der Abnahme der Concentration der Lösung zu, doch kann man durch anhaltendes Erhitzen derselben auf 55° das Myosinogen vollständig fällen. Durch Sättigung seiner Lösung mit Ammoniumsulfat wird das Myosinogen vollständig, mit Chlornatrium und Magnesiumsulfat nur sehr unvollständig gefällt. Kohlensäure, Essigsäure und Salze der Schwermetalle bringen in Lösungen von Myosinogen nur bei Anwesenheit von Neutralsalzen Fällungen hervor. Mineralsäuren geben auch bei Abwesenheit derselben eine im Ueberschuss der Säure lösliche Fällung. Myosinogen wird ebenso wie Paramyosinogen durch Natronlauge zu Albuminat gelöst. Eine solche Lösung des ersteren gibt, mit Ammoniumchloridlösung versetzt, einen voluminösen, klumpigen Niederschlag, der sich im Ueberschusse von Natronlauge wieder löst. Die Paramyosinogen-Alkalilösung wird durch Zusatz von Ammoniumchlorid nicht verändert.

Myosinogen wie Paramyosinogen werden beide durch Alkohol gefällt, während aber letzteres durch den Einfluss desselben in Wasser unlöslich wird, behält das Myosinogen auch nach längerem Verweilen unter Alkohol seine Löslichkeit in Wasser bei. Das Myosinogen hat, ebenso wie das Paramyosinogen die Tendenz, spontan in eine unlösliche fibrinähnliche Modification überzugehen, welche v. FÜRTH Myogenfibrin nennt. Hierbei bildet sich stets

ein lösliches Zwischenproduct, das *lösliche Myogenfibrin*, das sich von dem Myosinogen durch seine niedrigere Coagulationstemperatur, 40°, unterscheidet. Dieses lösliche Myogenfibrin findet sich nicht nur in Lösungen von Myosinogen, als secundäres Umwandlungsproduct von diesem, sondern auch schon in ganz frischem Plasma präformirt. Es kommt in Kaltblütermuskeln (Frosch) in grösserer Menge vor als in solchen von Warmblütern (Kaninchen). In dem Kochsalzextracte von Krebsmuskeln wurde es völlig vermisst. Da die Wärmestarre der lebenden Froschmuskeln, wie KÜHNE gezeigt hat, bei derselben Temperatur von 40° eintritt, bei der das ausgepresste Plasma gerinnt, so ist anzunehmen, dass dies lösliche Myogenfibrin intra vitam vorhanden ist. Eine Reindarstellung dieses Körpers gelang nicht.

Die Beziehungen zwischen den einzelnen, bei der Gerinnung des Muskelplasmas in Betracht kommenden Eiweisskörpern, lassen sich nach FÜRTH schematisch in folgender Weise auffassen:

Paramyosinogen	Myosinogen
|	|
Myosinfibrin	Lösliches Myogenfibrin
	|
	Myogenfibrin

In welchem Verhältniss diese Körper zu KÜHNE's Myosin stehen, ergibt sich aus folgender Tabelle:

Die Reactionen des KÜHNE'schen Myosin.	Die diesen Reactionen entsprechenden Körper v. FÜRTHS.
1. Beim Verdünnen des Plasmas mit Wasser oder beim Entfernen der Salze durch Dialyse scheidet sich das Myosin als Coagulum ab.	Paramyosinogen (HALLIBURTON).
2. Durch Zusatz einer Säure zum Plasma wird das Myosin gefällt.	Gemenge von Paramyosinogen und Myosinogen.
3. Es scheidet sich das Myosin aus dem Plasma spontan ab. Diese Ausscheidung geht bei niedriger Temperatur langsam vor sich, bei 40° augenblicklich.	Lösliches Myogenfibrin, von dem v. FÜRTH gezeigt hat, dass es in Froschmuskeln, und auf solche bezieht sich die Angabe KÜHNE's, besonders reichlich vorhanden ist.

Neben den genannten Eiweisskörpern findet sich im Muskelplasma in sehr geringer Menge noch ein Albumin, das *Myoalbumin*, das dem Serumalbumin nahe verwandt oder sogar mit ihm identisch ist. Es wird nach demselben Verfahren dargestellt wie dieses (S. Blut S. 264). Ferner wurde von HALLIBURTON ein besonderes *Myoglobulin* beschrieben, von dem jedoch v. FÜRTH gezeigt hat, dass es mit dem Myosinogen identisch ist. Die von HALLIBURTON herrührende Angabe über das Vorkommen einer Albumose im Muskel, von ihm *Myoalbumose* genannt, ist schon von einem seiner Schüler als irrthümlich dargethan.

In dem Plasma von Fischmuskeln hat v. FÜRTH einen weiteren Eiweisskörper entdeckt, der sich in Warmblütermuskeln überhaupt nicht, in Froschmuskeln nur in sehr geringer Menge fand. Er bezeichnet ihn als *Myoproteïd*. Entfernt man aus dem Fischmuskelplasma sämmtliche übrigen Eiweisskörper durch Aufkochen nach vorsichtigem Ansäuern mit Essigsäure, so kann man im Filtrat durch weiteren Zusatz von Essigsäure bis zur stark sauren Reaction einen Niederschlag erzeugen, der im Ueberschuss der Säure, sowie in Ammoniak leicht löslich ist. Dieser Niederschlag ist das Myoproteïd v. FÜRTH. Das Myoproteïd gibt sämmtliche Eiweissreactionen, enthält nur Spuren von Phosphor, wird von Pepsinchlorwasserstoffsäure rasch und vollständig verdaut und lässt durch Säuren keinen reducirenden Körper aus sich abspalten. Aus seiner wässerigen Lösung wird es weder durch Verdünnen mit Wasser, noch durch Dialyse, noch durch Einleiten von CO_2 gefällt, wohl aber durch Eintragen von Natriumchlorid, Magnesiumsulfat und Ammoniumsulfat bis zur Sättigung. Längere Zeit unter Alkohol aufbewahrt, verliert das Myoproteïd ebenso wenig wie das Myosinogen seine Löslichkeit in Wasser. Nach der quantitativen Bestimmung von

v. Fürth besteht das Plasma der Kaninchenmuskeln zu etwa 20 Procent der Gesammteiweissmenge aus Paramyosinogen und aus 75—80 Procent Myosinogen. Das lösliche Myogenfibrin findet sich in ihnen nur in Spuren, während es in Froschmuskeln stets in reichlicher Menge vorhanden ist.

Nucleïne sind im Muskel nur in spärlicher Quantität gefunden, wohl aber in ziemlicher Menge Nucleïnbasen, und zwar Hypoxanthin, Xanthin und Guanin. Von diesen fand Kossel in 1000 Theilen trockener Muskeln von Rindern 2,30; 0,53 und 0,20. Neben diesen befindet sich unter den stickstoffhaltigen Extractivstoffen des Muskels das Kreatin, dessen Gehalt auf 4 pro Mille (bezogen auf wasserhaltige Substanz) steigen kann.

Durch Kochen mit Schwefelsäure geht es in sein Anhydrid, das Kreatinin über. Dasselbe kommt in allen Säugethierharnen vor, aber nicht in den Muskeln derselben. (s. S. 496 und 497 unter Harnstoffverbindungen).

Carnin (s. auch S. 499) ist eine stickstoffhaltige Substanz, welche Weidel in amerikanischem Fleischextract entdeckte und die später auch in Froschmuskeln, Fischfleisch und Menschenharn nachgewiesen worden ist. Mit Salzsäure bildet es ein glashelles, krystallisirendes Salz, das sich mit Platinchlorid zu einer goldgelben Verbindung von der Zusammensetzung

$$C_7H_8N_4O_3HCl \, . \, PCl_4$$

vermengt. Mit salpetersaurem Silber gibt das Carnin einen in Salpetersäure und Ammoniak unlöslichen, weissen Niederschlag von der constanten Zusammensetzung $2\ (C_7H_7AgN_4O_3) + AgNO_3$.

Im Fleischextract entdeckte Siegfried eine neue stickstoffhaltige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Substanz von der Zusammensetzung $C_{10}H_{15}N_3O_5$. Er nennt sie Fleischsäure und betrachtet sie als identisch mit Kühne's Antipepton. Sie gibt mehrere krystallisirende Salze und verbindet sich mit Phosphorsäure zu einer gepaarten Säure, der Phosphorfleischsäure, deren Kalk und Magnesiasalze in Wasser leicht löslich sind.

Harnstoff findet sich in den Muskeln der Säugethiere und Vögel nicht, wohl aber in denjenigen der Selachier, deren Gewebe und Körperflüssigkeiten überhaupt sehr reich daran sind.

Harnsäure findet sich nur in Muskeln von Alligatoren, Taurin im Fleisch von Cephalopoden.

Im Hühnerfleisch entdeckte Liebig eine eigenthümliche, stickstoffhaltige Säure, die Inosinsäure, $C_{10}H_{14}N_4O_{11}$, die selbst nur in Form eines in Wasser leicht löslichen Sirups erhalten wurde, mit Kali und Baryt aber krystallisirende Verbindungen gibt.

Die stickstofffreien Extractivstoffe des Muskels sind Glycogen, Zucker, Milchsäure und Inosit.

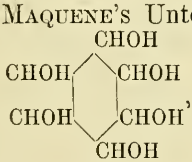
Das Glycogen wurde in den Muskeln zuerst von O. Nasse nachgewiesen. Es nimmt im Hungerzustand und durch Arbeitsleistung ab. Nach dem Tode des Muskels wird es durch einen fermentativen Process in Dextrin und Zucker umgewandelt. Ob der in den Muskeln vorkommende Zucker Maltose oder Traubenzucker ist, steht nicht ganz fest, vermuthlich handelt es sich um eine Mischung beider.

Die in den Muskeln enthaltene Milchsäure ist Aethylidenmilchsäure, α-Oxypropionsäure $CH_3.CH(OH).CO_2H$, welche in drei physikalischen Isomeren bekannt ist, einer optisch inactiven, der Gährungsmilchsäure, einer Linksmilchsäure und einer Rechtsmilchsäure. Die letztere ist die hauptsächlich in den Muskeln vorkommende Milchsäure, die sog. Fleischmilchsäure oder Paramilchsäure. Die Fleischmilchsäure dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts, und zwar wächst die specifische Rotation mit Zunahme der Concentration. Bei einer Concentration von 40% ist $[\alpha]_D = 3{,}5$. Die Salze der Fleischmilchsäure drehen nach links und die Grösse der Drehung nimmt mit Abnahme der Concentration zu. Für das Zinksalz ist $[\alpha]_D = -\,7{,}5-6{,}5$ bei

einer Concentration von 4—9%, für das Lithionsalz $[\alpha]_D = 11{,}9 - 8{,}9$ bei einer Concentration von 5—25%.

Was die Herkunft der Milchsäure im Muskel betrifft, so verdankt sie wohl sicherlich zum weitaus grössten Theil ihren Ursprung dem Glycogen respective dem Zucker, wie sie ja auch ausserhalb des Organismus niemals aus anderem Material als Kohlenhydraten entsteht. Nach zahlreichen diesbezüglichen, namentlich von Araki ausgeführten Untersuchungen wird der Zucker in den Muskeln bei hinreichendem Vorhandensein von Sauerstoff vollkommen zu Kohlensäure und Wasser verbrannt, bei Mangel desselben in ganz anderer Richtung gespalten und in Milchsäure verwandelt. Immerhin kann die Möglichkeit, dass die Milchsäure zum Theil aus Eiweiss gebildet wird, nicht abgewiesen werden. Von mancherlei Versuchen, die zur Stütze einer solchen Vermuthung angeführt werden könnten, kommt vor allem die Erfahrung in Betracht, welche Minkowski an entleberten Gänsen machen konnte, bei denen die Menge der ausgeschiedenen Milchsäure zwar bei reichlicher Eiweissnahrung steigt, aber von der zugeführten Kohlenhydratmenge unabhängig ist.

Der **Inosit**, $C_6H_{12}O_6$, von Scherer zuerst im Herzmuskel des Rindes entdeckt, findet sich nicht nur in den Muskeln, sondern auch in vielen anderen Organen und im Pflanzenreiche, namentlich in grünen Bohnen. Er krystallisirt mit 1 Molecül Krystallwasser, schmilzt getrocknet bei 225°, ist in Wasser leicht, in Alkohol und Aether gar nicht löslich. Er löst Kupferoxydhydrat in alkalischer Lösung, reducirt es aber auch in der Wärme nicht. Er ist nicht zu alkoholischer, wohl aber zu Milchsäuregährung befähigt. Er ist optisch inactiv. Nach Maquene's Untersuchung hat er die Constitution



, ist also Hexahydroxybenzol.

Fett ist ein häufiger Bestandtheil des Muskels. Es gehört jedenfalls zum grössten Theil dem interstitiellen Bindegewebe an. Ob die contractile Substanz selbst im normalen Zustande Fett enthält, ist nicht mit Bestimmtheit zu sagen. Dagegen ist das Auftreten von Fettkörnchen innerhalb der Muskelzelle bei degenerativen Processen eine ganz bekannte Erscheinung.

Farbstoffe. Die röthliche Farbe, welche der Muskel auch nach völliger Entfernung des Blutes zeigt, wird theils von Hämoglobin, theils von einem als Myohämatin bezeichneten Farbstoff bedingt, der viele Aehnlichkeit mit Hämochromogen zeigt.

Die Mineralbestandtheile des Muskels bestehen zum grössten Theil aus phosphorsaurem Kali, wie folgende Analyse von Bunge zeigt:

In 1000 Theilen fettfreien Rindfleisches waren enthalten:

K_2O	4,654	Theile
Na_2O	0,770	,,
CaO	0,086	,,
MgO	0,412	,,
Fe_2O_3	0,057	,,
P_2O_5	4,674	,,
Cl	0,672	,,

Ueber die Gesammtzusammensetzung des Muskels gibt folgende Tabelle Aufschluss:

Muskeln von	Säugethieren:	Vögeln:	Kaltblütern:
feste Stoffe	217—255	227—282	200
Wasser	745—783	717—773	800
organische Stoffe .	208—245	217—263	180—190
anorganische Stoffe	9—10	10—19	10—20

Auf 1000 Theile berechnet.

VII. Gewebe der Bindesubstanzgruppe.

Diese bestehen wie alle Gewebe aus Zellen und Zwischensubstanz. Aber diese letztere ist bei ihnen meistens besonders stark entwickelt und bildet die eigentliche Grundlage ihrer chemisch-analytischen Untersuchung. So sind die in chemischer Hinsicht charakteristischen Substanzen der in diese Gruppe gehörenden Gewebe fast alle Bestandtheile der Intercellularsubstanz, während ihre Zellen, an sich einer chemischen Untersuchung schwieriger zugänglich als sonst, soweit sie Gegenstand einer solchen gewesen sind, andere als die im Allgemeinen den Zellen zugehörenden Substanzen nicht ergaben. Ausgenommen hiervon ist das Fettgewebe. Denn hier ist das für sie in chemischer Hinsicht bezeichnende, das Fett, nicht in der Intercellularsubstanz, sondern in den Zellen abgelagert. Ebenso finden sich Pigmente wie in Zellen epithelialen (s. Epithelgewebe) auch in solchen bindegewebigen Ursprunges abgelagert, so im Crete Malpighii, in der Chorioïdea etc.

Die vorliegende Beschreibung schliesst sich an folgende Eintheilung an:

1. Bindegewebe,
2. Knorpel,
3. Knochen (und Zahnbein).

Allen gemeinsam in chemischer Hinsicht ist die Eigenschaft, beim Kochen mit Wasser Leim zu liefern. Daher wurden sie schon früher, lange bevor Reichert und Virchow ihre enge Verwandtschaft von morphologischen Gesichtspunkten nachwiesen und sie unter den Begriff der Bindesubstanzen vereinigten, mit dem Namen der leimgebenden Gewebe zusammengefasst. Die durch Kochen mit Wasser in Leim (Colla) [S. Proteïnstoffe], wie es scheint, durch Hydratbildung, übergehende Substanz, als Collagen bezeichnet, findet sich in der Intercellularsubstanz in Form von elastischen Fasern abgelagert, die in Wasser zwar unlöslich sind, aber in ihm ebenso wie in verdünnten Alkalilaugen und Säuren aufquellen. Bei der Einwirkung von Salzen schwerer Metalle, wie Eisenvitriol und Quecksilberchlorid, schrumpfen sie stark. Dieselbe Einwirkung hat in besonders hohem Grade die Gerbsäure, mit der das Collagen eine feste, namentlich der Fäulniss energischen Widerstand leistende Verbindung eingeht, das Leder.

1. **Bindegewebe.** Am reichlichsten findet sich das Collagen in dem sogenannten fibrillären Bindegewebe, dem leimgebenden Gewebe κατ' ἐξ οχήν, das beim Kochen mit Wasser fast vollständig zu Leim gelöst wird.

Dagegen fehlt es vollständig in dem sogenannten embryonalen, durch einen ausserordentlich hohen Wassergehalt ausgezeichneten Bindegewebe. Embryonen, bei denen die Formen der Hauptorgane bereits vollkommen ausgebildet sind, geben beim Kochen keinen Leim. Dagegen enthält die Intercellularsubstanz reichliche Quantitäten von Mucin (s. Proteïnstoffe) oder einen mucinähnlichen Stoff. Man hat daher dieses Gewebe mit einigen anderen unter dem Namen Schleimgewebe oder Gallertgewebe zusammengefasst. Hierhin gehört vor allem die bindegewebige Grundlage des Nabelstranges, die sogenannte Wharton'sche Sulze, in der mit Sicherheit typisches Mucin aufgefunden wurde, während zugleich festgestellt ist, dass sie, wenigstens zu Anfang kein Collagen enthält. Das von Jernström aus dem Nabelstrang dargestellte Mucin stimmt vollkommen mit dem aus der Submaxillarisdrüse gewonnenen überein. Auch der Glaskörper des Auges kann hierher gerechnet werden, der neben Eiweiss einen den Mucinen sich anschliessenden Körper, wie Mucoid (s. Proteïnstoffe) enthält. Mucin findet sich aber auch bei einer speciellen Erscheinungsform des fibrillären Bindegewebes, nämlich dem Sehnengewebe. Wäscht man zerkleinerte Sehnen erst mit wenig kaltem Wasser, und extrahirt den Rückstand mit Kalkwasser, so geht in die alka-

lische Lösung ein Mucin, das daraus durch Essigsäure wieder gefällt werden kann und nach LOEBISCH die Zusammensetzung hat:

48·30% C, 6·4% H, 11·75% N, 0·81 S, 32·70 O.

Die vom Kalkwasser nicht gelöste Masse enthält ausser den Zellen die Bindegewebsfibrillen und die elastischen Fasern.

Dem embryonalen Bindegewebe pflegte man früher auch das Gewebe der Chorda dorsalis zuzuzählen, mit dem es allerdings den hohen Wassergehalt (bis 96%) gemein hat. Dagegen enthält es nach KOSSEL weder Mucin noch einen mucinähnlichen Körper. Ebenso fehlen collagene wie elastische Fasern. Der feste Rückstand besteht hauptsächlich aus einem Albumoïd, das mit dem im Knorpel befindlichen grosse Aehnlichkeit und nach KOSSEL die Zusammensetzung hat:

51·8% C, 7·7% H, 15·8% N, 1·4% S.

Ausserdem ist sein hoher Glycogengehalt bemerkenswerth, worin es mit allen embryonalen Gebilden übereinstimmt. Im Chordastrang des Störs fand KOSSEL 13% des Trockenrückstandes Glycogen. Dasselbe ist jedenfalls in den Zellen abgelagert.

Neben den aus Collagen bestehenden Fibrillen des Bindegewebes finden sich vielfach auch starke lichtbrechende Fasern, die miteinander anastomosiren und Netze oder auch Platten bilden. Sie erweisen sich als sehr widerstandsfähig gegen chemische Reagentien und enthalten als charakteristischen Bestandtheil das Elastin (s. Proteïnstoffe.)

Das Fettgewebe ist charakterisirt durch Ablagerung von Fett innerhalb von Zellen. Diese sind entweder gewöhnliche Bindegewebszellen oder Zellen, die in besonderer Weise differenzirt und für das Fettgewebe typisch sind. Im jugendlichen Zustand oder solange sie nur wenig Fett enthalten, sind dieselben membranlos. Im späteren Stadium, wenn sie mit Fett angefüllt sind, besitzen sie eine Membran, welche in Essigsäure sich weder löst noch aufquillt. Ebensowenig wird sie von Mineralsäuren aufgelöst, wohl aber vom Magensaft. Ueber ihre chemische Natur ist nichts Näheres festgestellt. Schwindet bei Atrophie das Fett, so können in den Zellen helle Räume zurückbleiben, die mit einem eiweisshaltigen Serum angefüllt sind. Der Wassergehalt des Fettgewebes schwankt zwischen 64·4—105 p. Mille und zwar ist er um so geringer, je fettreicher es ist.

Die thierischen Fette sind im reinen Zustande neutral reagirende, farb-, geruch- und geschmacklose Körper von sehr verschiedener Consistenz. Sie lösen sich nicht in Wasser, aber leicht in Aether, Benzol, Chloroform und heissem Alkohol. Sie sind Gemenge von Glycerinestern verschiedener Fettsäuren, und zwar findet sich stets ein Molecül Glycerin mit drei Fettsäuremolecülen verbunden. Man nennt diese Verbindungen Triglyceride. Die hauptsächlich in Betracht kommenden Säuren sind die Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$, die Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$, und die Oelsäure $C_{18}H_{34}O_2$, deren Triglyceride die Zusammensetzung haben:

$C_3H_5(OC_{18}H_{35}O)_3$ Stearin
$C_3H_5(OC_{16}H_{31}O)_3$ Palmitin
$C_3H_5(OC_{18}H_{33}O)_3$ Oleïn.

Ausserdem finden sich in den thierischen Fetten gelegentlich und in geringer Menge die Triglyceride der Buttersäure $C_4H_8O_2$, Valeriansäure $C_5H_{10}O_2$, Capronsäure $C_6H_{12}O_2$, Caprylsäure $C_8H_{16}O_2$. Ferner sind stets auch freie Fettsäuren in ihnen vorhanden.

Palmitin und Stearin sind bei gewöhnlicher Temperatur fest, Oleïn flüssig. Je mehr von dem letzteren in einem thierischen Fett vorhanden ist, um so geringer ist seine Consistenz und sein Schmelzpunkt. Dabei zeigt sich, dass nicht nur die Fette verschiedener Thierclassen hierin von einander abweichen, sondern auch die ein und desselben Thieres je nach der Körpergegend. So

hat das in der Umgebung der Nieren sich findende Fett, das sogenannte Nierenfett einen höheren Schmelzpunkt als das des Unterhautbindegewebes. Das Fett in den Lipomen unterscheidet sich von den sonst vorkommenden nicht.

Aus dem sogenannten reticulirten oder adenoiden Bindegewebe, das nur aus Zellen, die sternförmig anastomosirend ein Netzwerk bilden, in dem bei zunehmenden Alter infolge weit gehender Differenzirung die ursprüngliche Zusammensetzung aus Zellen kaum mehr zu erkennen ist, besteht, während die Intercellularsubstanz durch die in den Maschen circulirende Lymphe ersetzt ist, hat W. Siegfried eine von ihm als Reticulin bezeichnete Substanz isolirt, die er für dasselbe charakteristisch hält. Er isolirte das Reticulin aus der Submucosa des Schweinedarmes, indem er sie der pankreatischen Verdauung unterwarf und den ungelösten Rückstand mit Wasser, Alkohol und Aether extrahirte. Was dann noch überblieb, war sein Reticulin. Es hatte die Zusammensetzung:

52·88% C, 6·97% H, 15·63% N, 1·88% S, 0·34% P

und enthielt 2·27% Asche. Es erwies sich als unlöslich in verdünnten Alkalilaugen, Mineralsäuren und Neutralsalzlösungen. In siedender Alkalilauge wird es unter theilweiser Zersetzung gelöst. Es gab alle Farbenreactionen der Eiweisskörper, die Millon'sche ausgenommen. Dem letzteren Umstand entsprechend, erhielt man durch Spaltung mit Salzsäure bei Anwesenheit von Zinnchlorür kein Tyrosin aus ihm. Dagegen wurden als Spaltungsproducte des Reticulins Lysatin, Lysin und Amidovaleriansäure nachgewiesen.

2. **Knochen.** Die eigentliche Knochensubstanz, befreit von Beinhaut, Blutgefässen und Nerven, besteht im Grossen und Ganzen aus zwei chemisch sehr differenten Theilen, die aber jeder für sich die Gesammtform der Knochen bewahren, nämlich dem sogenannten Knochenknorpel und der Knochenerde. Man kann diese dem Knochen durch Salzsäure entziehen, worin sie sich leicht löst, während der Knochenknorpel als elastische Masse zurückbleibt. Andererseits kann man diese durch Glühen vollständig entfernen und eine Asche darstellen, die die äussere Erscheinung der Knochen noch unverändert behalten hat. Trotzdem ist die Vereinigung beider Theile eine so innige, dass man an eine chemische Verbindung gedacht hat. Hierfür schien vor allem der Umstand zu sprechen, dass der Procentgehalt an organischer Substanz in verschiedenen Knochen innerhalb enger Grenzen schwankt, wie folgende Tabellen zeigen:

v. Recklinghausen fand:

	organische Substanz
14 Tage altes Kind, Schädelknochen . .	35·33%
„ Femora	32·47
6-jähriges Kind, Corticalschicht, Diaphyse .	34·49
„ „ Epiphyse .	36·84

Fremy fand in der compacten Substanz des Femur von:

	organische Substanz
Weiblicher Foetus	37·0%
Lebend geborenes Mädchen . .	35·2
Frau von 22 Jahren	35·4
Frau von 80 Jahren	35·4
Frau von 81 Jahren	35·5
Frau von 88 Jahren	35·7
Frau von 97 Jahren	35·1

Eine nähere Betrachtung des organischen Grundstocks des Knochens ist jedoch dieser Annahme nicht günstig. Der Knochenknorpel löst sich beim Kochen mit Wasser vollständig zu Leim, er besteht also aus Collagen, das zwar hier den besonderen Namen Osseïn erhalten hat, aber im Uebrigen

durch nichts sich von dem sonst im Bindegewebe vorkommenden Collagen unterscheidet. Aber die mikroskopische Untersuchung der Knochenintercellularsubstanz ergibt eine Differenzirung in eine derselben homogene Masse und Fibrillen (v. Ebner), die in diese eingelagert sind. Die erstere ist mit der Knochenerde inprägnirt, die letztere nie, trotzdem beide aus demselben Collagen bestehen. Im geglühten Knochen bleiben an Stelle der v. Ebner'schen Fibrillen Lücken zurück.

Die Knochenerde besteht aus Kalk, Phosphorsäure, Kohlensäure, ausserdem enthält sie Magnesia, Kalium, Natrium, Chlor und Fluor. Unter diesen ist das relative Mengenverhältnis von Kalk, Phosphorsäure und Kohlensäure ein ziemlich constantes, wie folgende Tabellen lehren:

Heintz fand in der Knochenasche:

	Ochs	Hammel	Mensch I	Mensch II
Ca	38·52	38·52	38·59	38·56
PO_4	52·98	53·29	53·75	53·87
CO_3	6·04	5·65	5·44	5·51
Fl	1·89	1·97	1·74	1·58
Mg	0·57	0·58	0·48	0·48

v. Recklinghausen fand in Rinderknochen:

	2 Tage alt	14 Tage alt		6 Jahre alt Femur	
	Schädelknochen	Schädel	Femur	Corticalis	Epiphyse
Ca	38·41	36·43	37 66	37·98	37·97
PO_4	56·20	56·96	54·81	54·86	56·73
CO_2	4·85	6·02	7·06	6·88	4·97
Mg	0·54	0·59	0·47	0·28	0·33

Zaleski fand:

	Mensch	Ochs	Schildkröte
Ca	40·13	40·69	39·60
PO_4	52·16	53·50	53·69
CO_2	7·81	8·45	7·19
Cl	0·18	0·20	
Fl	0·23	0 30	0·20
Mg	0·29	0·28	0·37

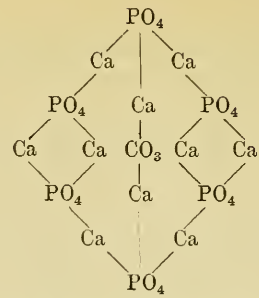
Weiske fand in den Knochen von Steinbutt:

Ca	37·95
PO_4	57·15

Gabriel fand in Knochen von

	menschl. Oberarm	Schenkelknochen vom Rind	Gänseknochen
Ca	37·74	36·63	36·43
PO_4	49·03	50·12	51·09

Hoppe-Seyler nahm, gestützt auf die Mehrzahl der oben angeführten Analysen an, dass es sich in der Knochenasche um das Verhältniss von 10 Ca zu 6 PO_4 handle. Da 6 PO_4 nur 9 Ca zur Sättigung bedürfen, so würden zwei Calciumaffinitäten durch CO_2 gesättigt sein, welche gelegentlich zum Theil durch Cl oder Fl vertreten wird. Das Knochenphosphat würde demnach die Zusammensetzung haben:



Diese Formel entspricht der procentischen Zusammensetzung:

Ca 38,83 p Ct.

PO_4 55,34

CO_3 5,83,

welche Werthe innerhalb der durch die oben angeführten Analysen gefundenen liegen.

Zu einer anderen Auffassung in betreff der Zusammensetzung der Knochenerde ist GABRIEL gekommen. Er ging von der Thatsache aus, dass bei sämmtlichen Analysen der Knochenerde die gefundenen Mengen der einzelnen Bestandtheile zusammenaddirt sich niemals zu 100 ergänzten, sondern stets ein Deficit von 1,5—2 Procent ergaben. Dieses wurde von einigen älteren Autoren auf das für sie einer quantitativen Bestimmung schwer zugängliche Fluor bezogen. Dagegen kamen schon ZALESKI und CARNOT zu dem Ergebniss, dass der Gehalt an Fluor in den Knochen höchstens 0,3% erreiche, der nach GABRIEL in der Regel aber nicht über 0,05%, und nur in Ausnahmefällen bis 0,1% steigt. TAPPEINER konnte sogar in 4 Gramm normalen Hundeknochen mit sehr genauen Methoden gar kein Fluor nachweisen. Das Deficit musste also jedenfalls andere Ursachen haben. Da die gewöhnlich geübte Methode zur Gewinnung der Knochenerde, nämlich das Glühen, auch abgesehen von der dabei entweichenden Kohlensäure, irgendwelche Fehler bedingen konnte, bediente sich GABRIEL eines ganz anderen, von ihm für brauchbar gefundenen Verfahrens.

Er extrahirte den Knochen mit Glycerin, von dem ein Liter 20 Gramm Kalihydrat gelöst enthielt, bei einer Temperatur von 200°. Auf diese Weise gelang es ihn, sämmtliche organische Substanz zu entfernen. Die in der so erhaltenen Knochenerde bestimmten Bestandtheile ergänzten sich ebensowenig zu 100 wie dies bei der Glühasche der Fall war. Es zeigte sich nun, dass beim Glühen der nach GABRIEL's Extractionsmethode erhaltenen Knochenerde mit wasserfreier Kieselsäure eine Quantität Wasser entwich, welche genau dem in den Analysen gefundenen Deficit entsprach. Es kann dies nicht Krystallwasser, sondern nur Constitutionswasser sein, welches durch Kieselsäure in Analogie mit ihrer Einwirkung auf KOH ausgetrieben wird:

$$2\ KOH + SiO_2 = K_2SiO_3 + H_2O.$$

Was weiterhin die Constitution des Knochenphosphates betraf, so konnte es sich, da die Analysen einen Ueberschuss von basischen Aequivalenten über die Säuren ergaben, nämlich ein Verhältniss von 19:18, um ein Gemenge oder eine lockere Verbindung von basischem und neutralem Calciumphosphat handeln. Um dies zu entscheiden, extrahirte GABRIEL die Knochenerde mit einer neutralen Lösung von Ammoniumcitrat, welche nur die wasserhaltigen Calciumphosphate, das saure und basische aufnimmt, während das Tricalciumphosphat zurückbleibt, und fand, dass reichlich die Hälfte davon gelöst wurde. Er schreibt daher dem Knochenphosphat die Zusammensetzung zu:

$$Ca_3PO_4 + Ca_5HP_3O_{13} + 2\ H_2O,$$

wobei allerdings der geringe Chlorgehalt unberücksichtigt geblieben ist.

Die procentische Zusammensetzung der Knochen ist nach dieser Formel:

52,83% CaO

4,25 „ Krystallwasser

41,86 „ P_2O_5

1,06 „ Constitutionswasser,

welche Zahlen mit den durch die Analysen gefundenen gut übereinstimmen.

Dieses Verhältniss zwischen Phosphorsäure und Kalk in der Knochenerde bleibt auch bei Abbau der Knochensubstanz, wie die Untersuchungen von Levy an osteomalacischen Knochen ergeben haben, immer derselbe. Diese Thatsache ist unvereinbar mit der Annahme, dass die Entkalkung des Knochens bei Osteomalacie durch Milchsäure erfolge. Der Kalk kann im Knochen zum Theil durch Magnesia, die Phosphorsäure durch Kohlensäure ersetzt werden. Speciell im Zahnbein (Dentin), das im Uebrigen dieselbe Zusammensetzung wie der Knochen zeigt, ist eine relativ grosse Menge des Kalkes durch Magnesia vertreten. Der Gehalt an Chlor beträgt nur einige Hundertstel Procent, an Natron ein, an Kali ein Viertel Procent.

Die Hüllen der Knochenzellen und die Auskleidung der Havers'schen Canäle besteht aus einer eiweissähnlichen Substanz, deren chemische Natur nicht näher aufgeklärt ist. Sie wird durch Salzsäure schwerer gelöst als die Kalksalze, durch siedendes Wasser schwerer als das Collagen. Man kann sie daher durch Ausziehen des Knochens mit Salzsäure und dann mit siedendem Wasser isoliren. Vom Keratin ist sie durch ihre leichte Löslichkeit in einprocentiger Kalilauge und Verdaulichkeit durch Magen und Pankreassaft unterschieden.

Im Knochenmark finden sich die Bestandtheile des Blutes, der Lymphe und Fett, für dasselbe charakteristische Substanzen jedoch nicht.

3. **Knorpel.** Zu den leimgebenden Geweben wurde die Knorpelsubstanz schon vor langer Zeit gerechnet. Aber Johannes Müller zeigte, dass der Knorpelleim sich von dem gewöhnlichen in vieler Hinsicht unterschied. Er bezeichnete ihn deshalb als Chondrin.

Das Chondrin quillt ebenso wie Leim in kaltem Wasser, in welchem es sich beim Sieden schwerer als dieser löst, dagegen leicht beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 120°. Beim Erkalten erstarrt es zu einer Gallerte. Es wird im Gegensatz zu Leim von Alaun und essigsaurem Bleioxyd gefällt, desgleichen, was es mit Mucin gemein hat, von Essigsäure, die es, im Ueberschuss zugesetzt, nicht löst. Es unterscheidet sich vom Mucin durch seine leichte Löslichkeit in Neutralsalzlösungen. Dagegen theilt es mit ihm die Eigenschaft, wie Bödecker 1854 entdeckte, beim Kochen mit verdünnter Mineralsäure einen Kupferoxyd in alkalischer Lösung reducirenden Körper als Spaltungsproduct zu liefern. Dasselbe geschieht beim Verdauen des Chondrins mit Pepsinchlorwasserstoffsäure. Das Chondrin ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen, bis neuerdings die Arbeiten von C. Th. Mörner und O. Schmiedeberg eine endgiltige Aufklärung über seine Zusammensetzung brachten. Demnach besteht die gelatinirende Lösung des Knorpelleimes aus einem Gemenge von Leim und salzartigen Verbindungen einer von Mörner entdeckten Säure, der Chondroïtsäure. Sie findet sich hier theils an Alkali gebunden, theils mit Leim zu Glutinchondrin, theils mit anderen, zu den Proteïnstoffen gehörigen Substanzen vereinigt als Chondromucoïd, einem Körper von wechselnder Zusammensetzung. Das Glutinchondrin ist der charakteristische Bestandtheil der Knorpelleimes.

Man gewinnt die Chondroitsäure, nach Schmiedeberg, am bequemsten durch künstliche Magenverdauung des hyalinen Knorpels, der die Nasenscheidewand des Schweines bildet. Das erhaltene Verdauungsproduct besteht aus einer Verbindung von Chondroitsäure mit Leimpepton, das sogenannte Peptochondrin. Daneben findet sie sich, wenn die Verdauung nicht energisch genug eingewirkt hat, als Glutinchondrin, gebunden an unverändertem Glutin. Beide stellen im feuchten Zustande teigartige, in Wasser unlösliche Massen dar, welche mit 2—3 procentiger Salzsäure behandelt in Lösung gehen, während Nucleïne, Gefässwandbestandtheile und unverdaute Knorpel zurückbleiben. Das salzsaure Filtrat wird mit $^1/_4$ seines Volumens mit Alkohol bis zur Entstehung einer flockigen Fällung versetzt und von dieser die klare Flüssigkeit

durch Centrifugiren getrennt. Diese enthält nur mehr das Peptochondrin, das man mit absolutem Alkohol, dem etwas Aether hinzugefügt ist, fällen kann. Es ist eine teigartige Masse, welche bei längerem Verweilen unter Alkohol hornartig fest wird. Das Peptonchondrin, ebenso wie das Glutinchondrin, kann durch Lösung mittelst überschüssigem Alkali in das basische Kalisalz der Chondroitsäure und in Leimpepton und Leim zerlegt worden. Versetzt man nun mit dem mehrfachen Volumen Alkohol, so wird ersteres gefällt, während letztere vollkommen in Lösung gehen. Besser gelangt man zu reiner Chrondroitsäure, wenn man statt dieses basischen Kalisalzes, das Kupferoxyd-Kaliumsalz derselben darstellt. Dies gelingt, indem man eine Lösung von Peptochondrin oder Glutinchondrin abwechselnd mit Kupferacetat und Kalilauge versetzt, bis die Flüssigkeit zugleich tief violett gefärbt und blau opalisirend erscheint, und dann mit Alkohol fällt. Die Salze der Chondroitsäure sind ebenso wie sie selbst nur in amorphem Zustande bekannt. Die freie Säure ist in Wasser löslich und wird daraus durch Alkohol nur bei Gegenwart von Alkali oder Eiweiss und Leim gefällt. Mit diesen bildet sie eine feste Verbindung. Lösungen von Leim werden von Chondroitsäure ebenso gefällt wie durch Gerbsäure. Die Analyse ihrer Salze ergab für die Chondroitsäure die Zusammensetzung: $C_{18}H_{17}NSO_{17}$. Die freie Chondroitsäure wird durch verdünnte Salzsäure schon in der Kälte bei längerer Einwirkung, rascher beim Erwärmen in Schwefelsäure und einen schwefelfreien Körper, dem Chondroïtin gespalten. Sie ist also, wie C. Th. Mörner gezeigt hat, eine gepaarte Schwefelsäure, und wird daher zweckmässig als Chondroïtinschwefelsäure bezeichnet.

Zur Darstellung des aschefreien Chondroïtins bedient man sich, da die Sulfate der Alkalien und des Kupfers in Wasser leicht löslich und vom Chondroïtin infolge dessen schwer zu trennen sind, des Baryt- oder Bleisalzes der Chondroitschwefelsäure. Das chondroitschwefelsaure Baryt erhält man durch Zersetzung des chondroitschwefelsauren Kalis mit heiss gesättigtem Barytwasser. Das entstehende basische Barytsalz wird mit Alkohol gefällt. Dasselbe wird zur vollständigen Entfernung des beigemengten Kalis wiederholt in Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt. Schliesslich wird es mit einem reichlichen Ueberschuss von Schwefelsäure zerlegt und aus der vom Baryumsulfat abfiltrirten Lösung von Chondroitschwefelsäure diese mit Alkohol, dem etwas Aether hinzugefügt ist, als gelatinöser Niederschlag gefällt. Löst man diesen in Wasser und fügt etwas Salzsäure hinzu, so erfolgt schon beim ruhigen Stehen an einem warmen Orte die Abspaltung der Schwefelsäure. Man kann das frei gewordene Chondroïtin aus der Lösung durch heissen Alkohol fällen. Es stellt gereinigt und getrocknet eine weisse, bröckelige, leicht zu einem feinen Pulver zerreibliche Masse dar. Von Wasser wird es gelöst und bleibt beim Verdunsten desselben als eine glasige, dem Gummi arabicum ähnliche Substanz zurück. Es hält Kupferoxyd bei Gegenwart von Alkali in Lösung, reducirt dasselbe aber auch in der Wärme nicht, falls es, was freilich häufig nicht der Fall ist, vollkommen frei von reducirenden Spaltungsproducten ist. Das Chondroïtin ist eine einbasische Säure von der Zusammensetzung $C_{18}H_{27}NO_{14}$. Das Baryumsalz ist eine amorphe, kreideartige Masse, welche von Wasser gelöst, und daraus durch Alkohol wieder gefällt wird. Durch Kochen mit einer Mineralsäure kann man aus dem Chondroïtin eine Kupferoxyd in alkalischer Lösung reducirende Substanz abspalten, die Schmiedeberg Chondrosin nennt. Es empfiehlt sich, zur Spaltung Salpetersäure anzuwenden, da diese die weiteren Spaltungsproducte des Chondrosins vollständig zerstört, mit denen dasselbe, falls man Salzsäure oder Schwefelsäure anwendet, die diese Einwirkung nicht haben, verunreinigt wird. Unterwirft man statt des völlig reinen Chondroïtins das von der Darstellung her mit Schwefelsäure verunreinigte der Spaltung, so erhält man durch Fällung des Reactionsgemisches mit Alkohol das Chondrosin als schwefelsaures Salz in Form eines sirup-

artigen, später bröcklig werdenden, hellgelben Niederschlages. Dieses Salz hat die Zusammensetzung $(C_{12}H_{21}NO_{11})_2H_2SO_4$. Man gewinnt daraus das freie Chondrosin durch Zerlegung des Salzes mit Bleioxyd, Entbleiung mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen der Lösung. Es ist eine gummiartige Masse, die beim Stehen an der Luft gelb bis bräunlich wird. Es dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts und zwar ist die specifische Rotation, aus dem Drehungswerth des Sulfates berechnet, $= [\alpha]_D = + 42$.

Neben dem Chondrosin entsteht bei der Spaltung des Chondroïtins mit einer Mineralsäure Essigsäure, nach der Gleichung:

$$C_{18}H_{27}NO_{14} + H_2O = \underset{\text{Chondrosin}}{C_{12}H_{21}NO_4} + 3\ \underset{\text{Essigsäure.}}{C_2H_8O_2}.$$

Beim Kochen des Chondrosins mit Barythydrat erhält man das Barytsalz der Glycuronsäure [zuerzt im Harn (s. dort) in Esterverbindung mit anderen Stoffen entdeckt] und, wie es scheint als secundäre Zersetzungsproducte dieser letzteren, drei weitere Säuren. Alle drei werden aus der wässerigen Lösung der Reactionsproducte durch Verdünnen mit dem zwei- bis dreifachen Volumen Alkohol als basische Barytsalze gefällt. Durch Waschen mit Wasser geht das eine dieser Salze in Lösung, während die beiden anderen zurückbleiben. Von diesen erweist sich das eine als das Salz einer mit der Trioxyadipinsäure und Glycuronsäure isomeren Säure, von letzterer sich durch ihre Zweibasicität unterscheidend, das andere als das Salz einer Säure von der Zusammensetzung $C_5H_8O_7$, welche vielleicht mit der Trioxyglutarsäure identisch ist. Dieselbe konnte mit Bestimmtheit auch aus Glycuronsäure erhalten werden, für die erstere ist dies auch wenigstens sehr wahrscheinlich gemacht. Das wasserlösliche, basische Barytsalz erweist sich als die Verbindung einer einbasischen Säure von der Zusammensetzung $C_4H_8O_5$. SCHMIEDEBERG bezeichnet sie als Chondronsäure. Ihr Barytsalz $(C_4H_7O_5)_2Ba$ ist eine gelbliche, gummiartige Masse. Die Bemühungen, diese Säure unter den mit Barythydrat aus Glycuronsäure erhaltenen Spaltungsproducten nachzuweisen, schlugen fehl. Macht man nun die Annahme, dass das Chondrosin eine gepaarte Glycuronsäure ist, deren Spaltung nach der Gleichung verliefe:

$$\underset{\text{Chondrosin}}{C_{12}H_{21}NO_{11}} + H_2O = \underset{\text{Glycuronsäure}}{C_6H_{10}O_7} + C_6H_{13}NO_5$$

so zeigt die zweite Componente dieselbe numerische Zusammensetzung als das Glycosamin, welches aber als solches nicht erhalten wurde, da es offenbar unter dem Einfluss des Baryts secundärer Zersetzung anheim fällt. Unter den Producten desselben findet sich aber, wie Versuche mit reinem Glycosamin lehrten, eben jene oben erwähnte Chondronsäure. Das Auftreten dieser unter den Spaltungsproducten des Chondrosins beweist also die Annahme, dass es sich in dieser Substanz um eine mit Glycosamin gepaarte Glycuronsäure handelt. Das Chondrosin hätte demnach die Znsammensetzung:

```
CHO
|
CHN — CH(CHOH)4 — COOH
|
(CHOH)3
|
CH2OH
```

Daraus ergibt sich für das Chondroïtin, in Rücksicht auf die oben angeführte Zersetzungsweise mit Wahrscheinlichkeit die Formel:

```
CO · CO · CH2 · CO · CH2 · CO · CH3
|
CHN = CH(CHOH)4 · COOH
|
(CHOH)3
|
CH2 — OH
```

und für die Chondroïtinschwefelsäure:

$$\begin{array}{l} CO - CO - CH_2 - CO - CH_2 - CO - CH_3 \\ | \\ CH . N = CH - (CHOH)_2 - COOH \\ | \\ CH_2 - O \cdot SO_2 \cdot OH. \end{array}$$

Diese Chondroïtinschwefelsäure ist für das Knorpelgewebe charakteristisch. Sie findet sich in allen echten Knorpeln, aber, wie K. Th. Mörner gezeigt hat, ausser in der Wand der Aorta in keinem anderen Gewebe. Auch in der Mehrzahl der darauf untersuchten Enchondrome ist sie nachgewiesen worden, doch scheint sie in diesen fehlen zu können. Die Chondroïtinschwefelsäure findet sich in der Intercellularsubstanz des Knorpels abgelagert, und zwar in abgegrenzten Bezirken, die durch Methylviolett blau gefärbt werden. In den Knorpeln erwachsener Thiere werden diese Bezirke von einer durch Tropäolin gelb färbbaren Substanz umgeben, die ein zusammenhängendes Maschenwerk bildet. Sie ist ein Albumoïd, das durch seine Schwerlöslichkeit in verdünnten Mineralsäuren und Alkalilaugen ausgezeichnet ist. Durch Pepsinchlorwasserstoffsäure wird es gelöst. Erhitzt man Knorpel mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 120°, so wird er gelöst bis auf dieses Albumoïd und den elastischen Fasern, welche sich speciell in den sogenannten Netzknorpeln in reichlicher Menge vorfinden. Der Leim, welcher, wie eingehends bemerkt worden ist, einen Bestandtheil des Chondrins ausmacht, scheint von dem gewöhnlichen Bindegewebsleim etwas verschieden zu sein. Durch Kochsalzlösung hat man dem Knorpel geringe Mengen einer Globulinsubstanz entzogen, welche vermuthlich den Zellen, in denen übrigens für den Knorpel charakteristische Substanzen nicht aufgefunden sind, angehörten. Das Verhältnis zwischen organischer und anorganischer Substanz im Knorpel ergibt sich aus folgender Tabelle:

Hoppe-Seyler fand:

1. im Rippenknorpel vom Menschen:

	in 1000 Theilen
Wasser	676,7 „
feste Substanz . .	323,3 „
organische . . .	301,3 „
anorganische . . .	22,0 „

2. im Kniegelenkknorpel vom Menschen:

Wasser	735,9 „
feste Substanz . .	264,1 „
organische . . .	248,7 „
anorganische . . .	15,4 „

C. Th. Mörner fand im Trachealknorpel junger Kälber 7,29% Asche, in dem alter 5,92%.

Die anorganischen Bestandtheile des Knorpels wurden bisher stets nach Veraschung desselben bestimmt. Die diesbezüglichen Analysen können daher über die Qualität und das relative Mengenverhältnis der Mineralsalze im frischen Knorpel nichts aussagen. Namentlich ist der hohe Gehalt an Sulfaten, welche für die Knorpelasche angegeben wird, auf die Chondroïtschwefelsäure zurückzuführen. v. Bibra fand in der Asche vom Rippenknorpel eines Mannes:

Calciumsulfat	79,03%
Calciumphosphat	13,09 „
Magnesiumphosphat . . .	3,78 „
Natriumsulfat	1,22 „
Natriumphosphat	0,93 „
Natriumcarbonat	Spuren
Chlornatrium	1,95%

Bemerkenswerth ist der grosse Procentsatz an Natriumverbindungen, während Kalium völlig fehlt. In den Knorpeln von Knorpelfischen hat man bis 16,69% der frischen Substanz Kochsalz gefunden. A. Vahlen.

VIII. Chemische Zusammensetzung des Gehirns.

Die graue Substanz des Gehirns enthält die primären Bestandtheile der Zellen: Eiweissstoffe, Nucleïnstoffe, Cholesterin, Lecithin und die zugehörigen anorganischen Salze. Sie unterscheidet sich aber von einem aus jugendlichen entwicklungsfähigen Zellen bestehenden Gewebe dadurch, dass die Nucleïnstoffe in vielen Zellen an Menge zurücktreten oder verschwinden, während Lecithin und Cholesterin in grösserer Menge vorhanden sind. Die weisse Substanz enthält neben den übrigen primären Stoffen sehr reichliche Mengen Lecithin und Cholesterin, ausserdem zeichnet sich das Nervenmark durch das Vorhandensein einer grossen Menge „Protagon“ und durch den Gehalt an „Neurokeratin“ aus.

Die frische graue Substanz des Gehirns soll schwach sauer reagiren, nach dem Tode tritt die saure Reaction deutlicher hervor. Nach der Durchspülung mit verdünnter Kochsalzlösung, ist die Reaction eine alkalische (Halliburton). Die weisse Substanz hat ursprünglich neutrale oder schwach alkalische Reaction, diese bleibt nach dem Tode bestehen. Nach dem Erhitzen der weissen oder grauen Substanz auf 45—50° tritt saure Reaction ein.

Die graue Substanz des menschlichen Gehirns enthält 83—84% Wasser, die weisse 68—70°, das embryonale Gehirn fast 91%.

Aus den Untersuchungen von Petrowsky, die später von Baumstark und Halliburton vervollständigt wurden, ergibt sich, dass die graue Substanz reicher an Eiweiss ist als die weisse. Die graue Substanz ergab nach Baumstark 30·89% Eiweiss (bezogen auf das wasserfreie Gewebe), die weisse hingegen 19·33% Eiweiss. Hiebei sind Neurokeratin und Nucleïn nicht einbegriffen.

Halliburton fand folgende Mittelzahlen:

	Wasser	Albuminstoffe in Procenten des festen Rückstandes
Grosshirn, graue Substanz	83·467	51
„ weisse „	69·912	33
Kleinhirn	79·809	42
Rückenmark als Ganzes	71·641	31
Halsmark	72·529	31
Brusttheil	69·755	28
Lendentheil	72·639	33
N. ischiadicus	61·316	29

Baumstark fand in der grauen Substanz 4·46% in Wasser lösliches und 26·43% unlösliches Eiweiss; in der weissen Substanz 2·91% lösliches und 16·42 unlösliches Eiweiss. Das lösliche Eiweiss hat nach Petrowsky die Eigenschaften des Myosins, es ist in Kochsalzlösungen mittlerer Concentration löslich und durch Sättigung mit Kochsalz fällbar. Halliburton unterscheidet zwei neben einander in den Gehirnen verschiedener Thierspecies vorkommende Globuline, die er Neuroglobulin α und β nennt. Das Neuroglobulin α coagulirt bei 47°, ähnliche Körper finden sich in Muskeln, Lymphzellen, Leber- und Nierenzellen. Es wird durch einen verhältnismässig geringen Gehalt der Lösung an Magnesiumsulfat niedergeschlagen. Das Neuroglobulin β wird bei 70—75° coagulirt und durch Sättigung der Lösung mit neutralen Salzen, z. B. Magnesiumsulfat gefällt.

Auch Nucleïnstoffe sind im Gehirn vorhanden und bereits früher von v. Jaksch, Geoghegan und Anderen nachgewiesen. Quantitative Bestimmungen sind aber mit bedeutenden Fehlern verbunden. Nach Halliburton findet sich im Gehirn ein Nucleoproteïd, welches durch Extraction der Hirnmasse mit Wasser und Fällung des wässerigen Extracts mit Essigsäure ge-

wonnen werden kann, und welches bei 56—60° coagulirt. Es enthält 0·5% Phosphor und gibt bei der Pepsinverdauung ein unlösliches Nucleïn. Bei der Einwirkung zersetzender Agentien auf die Nucleïnstoffe entstehen, wie A. KOSSEL nachgewiesen hat, Guanin, Xanthin, Adenin, Hypoxanthin, die sogenannten „Nucleïnbasen,“ diese bilden sich auch aus dem Gehirn, entsprechend dem Gehalt dieses Organs an Nucleïnstoffen.

Ueber den Sitz dieser Nucleïnstoffe ist bisher wenig bekannt. Die „Körner“ geben nach den mikrochemischen Untersuchungen von WITKOWSKI deutlich Nucleïn-Reaction. Bekannt ist ferner, dass die Kerne der Ganglienzellen des erwachsenen Individuums nur geringen oder gar keinen Gehalt an Nucleïnstoffen zeigen. Hiemit steht die mangelnde Tinctionsfähigkeit dieser Kerne in Zusammenhang, desto reicher an Nucleïnstoffen sind diese Zellen im embryonalen Zustand und dieser Nucleïnreichthum überdauert die Zeit der deutlichen Differenzirung der nervösen von den bindegewebigen Anlagen (WITKOWSKI).

Das **Neurokeratin** (EWALD und KÜHNE) ist ein Bestandtheil des Nervenmarks. Es ist eine in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, auch in verdünnten Säuren und Alkalien unlösliche, gegen Pepsin und Trypsin widerstandsfähige keratinartige Substanz. Es löst sich schwer in heisser starker Kalilauge und in ziemlich concentrirter Schwefelsäure. Es wird dargestellt, indem man markhaltige nervöse Organe mit heissem Alkohol und Aether erschöpft, darauf der Einwirkung einer kräftigen Pepsinlösung unterwirft, hierauf mit Trypsinlösung digerirt. Der hiebei erhaltene unlösliche Rückstand wird nun mit 0·5 procentiger Natronlauge digerirt, darauf mit Alkohol ausgekocht, nochmals mit der Lauge behandelt und zum Schluss mit Alkohol und Aether ausgezogen. Bei dieser Behandlung werden alle übrigen Bestandtheile des Gehirns entfernt und das Neurokeratin bleibt übrig. Die Analyse ergab 56·11—58·45% C; 7·26—8·02% H; 11·46—14·32% N; 1·63—2·24% S; 0·74—2·38% Asche. Bei der Zersetzung durch siedende verdünnte Schwefelsäure wird Leucin und Tyrosin erhalten, letzteres in geringerer Menge, als aus den löslichen Eiweissstoffen.

Die quantitative Bestimmung des Neurokeratins ergab folgende Werthe:

	Procente des feuchten Gewebes	
Periphere Nerven (Plexus trachialis)	0·316%	(KÜHNE und CHITTENDEN)
Periphere Nerven	0·30	(J. CHEVALIER)
Kleinhirn-Rinde	0·321%	(KÜHNE und CHITTENDEN)
Weisse Substanz des Grosshirns	2·902%	(dieselben).

Nach einer annähernden Berechnung ergaben die Untersuchungen von KÜHNE und CHITTENDEN:

Für die myelinfreie graue Substanz im trocknen Zustand 3·22% Neurokeratin,
Für die myelinfreie weisse Substanz, trocken . . . . . 33·77% „

Im embryonalen Gehirn fehlt das Neurokeratin (WITKOWSKI).

Das **Lecithin** ist als eine Verbindung von Palmitinsäure oder Stearinsäure mit Glycerinphosphorsäure und Cholin aufzufassen. Es ist von THUDICHUM als weisse, in Blättchen krystallisirende Substanz aus dem Gehirn dargestellt worden. Es ist in Alkohol leicht, in Aether etwas weniger leicht löslich. Dem Lecithin sehr ähnlich ist das Kephalin (THUDICHUM), welches in Aether leicht löslich, in Alhohol schwer löslich und durch Alkohol aus ätherischer Lösung fällbar ist. Das Kephalin quillt im Wasser zu einer trüben unvollständigen Lösung und wird durch Alkalien unter Bildung von Glycerin, Phosphorsäure, Stearinsäure, Neurin und einer sehr leicht zersetzlichen organischen stickstofffreien Säure (Kephalinsäure) zerlegt. Sowohl Lecithin wie Kephalin werden durch Osmiumsäure schwarz gefärbt. Auf dem Gehalt an diesen Stoffen beruht die durch dies Reagens hervorgerufene Schwärzung des Nervenmarks.

Wenn man Lecithin oder Kephalin unter dem Mikroskop mit Wasser in Berührung bringt, so zeigen sich eigenthümliche Gestaltungen, welche durch die Quellung dieser Substanzen hervorgerufen werden. Man beobachtet dieselben Quellungserscheinungen auch

bei der Einwirkung des Wassers oder der wässerigen Lösungen von Säuren oder Salzen auf das Nervenmark und hat diesen Formen den Namen „Myelinformen" gegeben.

Das **Cholesterin** ist nach BAUMSTARK im Gehirn zum Theil in freiem, zum Theil in sehr locker gebundenem Zustand vorhanden. Die Menge des Cholesterins in der weissen Substanz des Gehirns beträgt 14·82% des wasserfreien Organs, hievon sind 8·84 in locker gebundener Form vorhanden (BAUMSTARK). In der grauen Substanz ist die Menge des Cholesterins eine geringere, BAUMSTARK fand hier 2·74% freies und 7·61% gebundenes, mithin im Ganzen 10·35% Cholesterin.

Die **Protagone** sind, wie bereits erwähnt, vorwiegend in der Markscheide der Nerven enthalten. Diese Substanzen bilden eine Gruppe, deren Kennzeichen folgende sind (A. KOSSEL und FREYTAG):

1. Sie enthalten C, H, N, O, P, zum Theil auch S.
2. Sie liefern bei der Oxydation mit Salpetersäure höhere Fettsäuren.
3. Unter der Einwirkung siedender Schwefelsäure oder Salzsäure werden reducirende Kohlehydrate gebildet.
4. Aus allen Protagonen entstehen durch gelinde Einwirkung der Alkalien die Cerebroside, welche bei weiterer Spaltung in Ammoniak, Zuckerarten (Galaktose) und einen dritten Atomcomplex zerfallen; letzterer liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure oder beim Schmelzen mit Kali höhere Fettsäuren.

Wahrscheinlich ist zu den Protagonen auch das Jecorin zu rechnen, eine von DRECHSEL in der Leber entdeckte, später von BALDI auch im Gehirn aufgefundene Substanz. Freilich ist die Bildung eines Cerebrosids aus dem Jecorin bisher noch nicht nachgewiesen. Hingegen ist das Jecorin phosphorhaltig, liefert bei der Spaltung höhere Fettsäuren und ein reducirendes Kohlehydrat.

Man kann ein Gemisch mehrerer Protagone aus dem Gehirn darstellen, indem man Gehirnmasse mit Aether auszieht und sodann mit Alkohol von 85% längere Zeit bei 50° digerirt. Beim Erkalten scheidet sich eine Krystallmasse aus, welche durch mehrfaches Umkrystallisiren und durch Extraction mit Aether gereinigt werden kann. Diese Masse enthält schwefelhaltige Protagone (A. KOSSEL und FREYTAG); aus ihr kann durch vielfaches Umkrystallisiren ein schwefelfreies Protagon erhalten werden (RUPPEL).

Die Analyse eines von RUPPEL aus menschlichem Gehirn dargestellten Protagons ergab folgende Werthe, welche zugleich als Beispiel für die Zusammensetzung eines schwefelfreien Protagons dienen können: 66·51% C; 10·88% H; 2·55% N; 1·138% P.

Die Protagone sind in Aether und Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur wenig löslich, in Alkohol bei höherer Temperatur leicht löslich, sie gehen aber beim anhaltenden Erwärmen mit absolutem Alkohol leicht in einen in heissem Alkohol sehr schwer löslichen Zustand über. Mit Wasser quellen sie unter Bildung einer dem Stärkekleister ähnlichen dünnen Flüssigkeit auf. Aus Alkohol scheidet sich das Protagon in mikroskopischen, gewöhnlich rosettenförmig oder kugelig gruppirten Krystallen aus. Meist erscheinen diese Conglomerate als scharf contourirte, radial gestreifte Knollen mit gezackten Rändern.

Mit Osmiumsäure färben sich die Protagone nicht.

Bei der Zersetzung der Protagone entstehen die Cerebroside. Man kennt deren fünf: Das Cerebrin, das Kerasin (Homocerebrin), das Enkephalin, das Pyosin und das Pyogenin. Die beiden ersteren sind als Zersetzungsproducte der Protagone nachgewiesen (A. KOSSEL und FREYTAG); das Enkephalin ist ebenfalls im Gehirn aufgefunden und geht höchstwahrscheinlich auch aus Protagonen hervor. Das Pyosin und Pyogenin sind bisher nur aus Eiter dargestellt (A. KOSSEL und FREYTAG).

Das **Cerebrin** ist ein weisses kreideähnliches Pulver, welches aus mikroskopischen Knöllchen mit glatten Rändern besteht. In Wasser und in Aether ist es unlöslich, in heissem Alkohol löslich, beim Erkalten desselben scheidet

es sich aus. Die Zusammensetzung entspricht ungefähr der Formel $C_{70}H_{140}N_2O_{13}$. Es bildet eine lockere Verbindung mit Baryt und nimmt unter der Einwirkung des Brom 3 Br (entsprechend der obigen Formel) auf.

Das von PARCUS entdeckte **Kerasin** bildet in trockenem Zustande eine hornige Masse, und erweist sich in feuchtem Zustande unter dem Mikroskop als aus feinen langen verfilzten Nadeln bestehend. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich, wie die des Cerebrins, nur ist es leichter löslich als dieses. Die Analysen ergeben Zahlen, welche der Formel $C_{70}H_{138}N_2O_{12}$ entsprechen.

Bei der Zersetzung des aus Cerebrin und Kerasin zusammengesetzten Gemisches entsteht eine reducirende Lösung, in welcher von THIERFELDER Galaktose nachgewiesen ist. Daneben eine Substanz, welche unter der Einwirkung schmelzenden Kalis Palmitinsäure liefert und von GEOGHEGAN als Cetylid bezeichnet worden ist. Durch die Einwirkung von Salpetersäure entsteht Stearinsäure und zwar bilden sich aus dem Cerebrin 3 Moleküle Stearinsäure für je 2 Atome Stickstoff. Mit concentrirter Schwefelsäure in einer Porzellanschale verrieben, geben Cerebrin und Kerasin eine in der Kälte sehr langsam. bei schwachem Erwärmen schneller hervortretende Rothfärbung. Aehnliche Färbungen kann man beobachten, wenn man concentrirte Schwefelsäure auf das Nervenmark einwirken lässt. Hier zeigt sich eine anfangs gelbe Färbung, welche in Orange, Rosen- oder Mahagoniroth und röthlich Violett übergeht. Diese Erscheinungen sind zum Theil auf die Cerebroside, zum Theil auf Lecithin zurückzuführen.

Ausser den genannten Stoffen sind noch andere als Bestandtheile des Gehirns angegeben worden, die entweder mangelhaft charakterisirt sind, wie die zahlreichen von THUDICHUM analysirten Stoffe, oder deren Menge eine geringere ist. Zu den letzteren gehören Kreatin, Taurin, Glykogen, Milchsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Inosit, Natriumverbindungen. Auch Harnsäure und Leucin werden angeführt, doch ist ihr Vorkommen zweifelhaft. Die Menge der anorganischen Bestandtheile des Gehirns wurde von GEOGHEGAN nach Entfernung der in Aether löslichen Stoffe und des Lecithins festgestellt. Eine dieser Analysen gab folgende Zahlen auf 1000 Theile Gehirn berechnet:

K_2SO_4	0·246
KCl	2·776
HK_2PO_4	0·472
$Ca_3(PO_4)_2$	0·036
$MgHPO_4$	0·300
Na_2HPO_4	2·212
Na_2CO_3	0·440
überschüssiges Na	0·064
$FePO_4$	0·048

A. KOSSEL.

IX. Sinnesorgane.

1. **Auge.** Das Gewebe der Sclera wie der Cornea, welche man früher nach dem Vorgange J. MÜLLERS mit dem Knorpel zusammenthat, besteht zum grösseren Theil aus Collagen, das in Form von Fibrillen ein dichtes Netzwerk bildet. Daneben enthält es ein eigenthümliches Mucoid, von MÖRNER als „Corneamucoid" bezeichnet. Dasselbe kann mit sehr verdünnter Alkalilauge extrahirt werden und unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Mucin namentlich durch seinen hohen Schwefelgehalt. Es enthält davon 2 Procent. Im Uebrigen ist seine Zusammensetzung nach MÖRNER:

50·16% C; 6·97 H; 12·79 N u. 2·07% S.

Die Descemet'sche Haut besteht aus einem Mucoid von ähnlicher Beschaffenheit wie das in der Linsenkapsel enthaltene, doch ist sie sehr viel schwerer löslich wie diese. Das Hornhautepithel enthält zwei Globuline, von denen das eine, in überwiegender Menge vorhandene, dem Serumglobulin, das andere dem Myosin sehr ähnlich ist. Die Gesammtanalyse der Hornhaut ergab nach HIS:

76% Wasser
24% feste Substanzen, von denen
1% Asche ist.

Von der Chorioidea ist nur der Farbstoff näher untersucht. Er gehört zu den sogenannten Melaninen, die unter den Pigmenten des Epithelgewebes (s. dort S. 667) beschrieben sind. Die Gesammtzusammensetzung der Netzhaut ist nach CAHN in 1000 Theilen:

865—899·9	Wasser
57·1—84·5	Proteïnstoffe
9·5—28·9	Lecithin
8·5—11·2	Salze.

Die Proteïnstoffe scheinen hauptsächlich globulinartige Körper zu sein, unter denen sich ein bei 55° gerinnender Eiweisskörper befindet, der wohl mit Myosin identisch ist. Neben diesem ist ein bei 47° und ein bei 70° coagulirender Eiweisskörper vorhanden, ferner Mucin. Die anorganischen Bestandtheile der Netzhaut sind zu $^3/_4$ Natronsalze, nämlich Natriumphosphat (42%) und Chlornatrium (35%), während Kaliumsalze (Sulfat und Chlorid) nur zu 13% darin vorkommen. Besonderes Interesse beansprucht der in der Netzhaut von BOLL entdeckte und von KÜHNE näher studirte Farbstoff, das Rhodopsin, Sehroth, Sehpurpur. Er findet sich nur in dem äussersten Theile der Stäbchen, nicht in den Zapfen, so dass die nur aus diesen bestehende Macula lutea, der Fleck des deutlichsten Sehens, gar nichts von dem Farbstoff enthält. Bei einigen Vögeln, Fledermäusen und Reptilien fehlt er sogar ganz. Der Sehpurpur wird durch die Einwirkung des Tageslichtes zersetzt, regenerirt aber in den Netzhäuten in der Dunkelheit wieder. Gelbes Licht wirkt nur sehr langsam auf ihn ein. Man muss daher zur Gewinnung des Farbstoffes sowohl die Präparation der Netzhäute wie die Extraction bei Natriumlicht vornehmen. Als Lösungsmittel hat sich eine 2—5 procentige Lösung von gallensauren Salzen am vortheilhaftesten erwiesen. Man erhält damit eine purpurrothe Lösung, welche nicht fluorescirt und keine charakteristischen Absorptionen, sondern lediglich eine diffuse, von der Linie D bis G sich erstreckende Verdunklung im Spectrum bewirkt. Entfernt man aus der Lösung die Salze durch Dialyse, so scheidet sich das Sehroth als violette Masse aus. Durch den zerstörenden Einfluss des Lichtes wird dieselbe erst orange, schliesslich gelb; durch Erwärmen auf 52° wird der Farbstoff allmälig, bei 76° sofort, ebenso durch Alkalien, Säuren, Aether und Chloroform zerstört. Dagegen zeigt er sich gegen Reductionsmittel wie Oxydationsmittel, ausser Osmiumsäure und Kaliumpermanganat, sowie gegen die verdauende Kraft des Pankreassaftes auffallend widerstandsfähig. Ebenso erwiesen sich Ammoniak und Alaunlösung ohne schädliche Wirkung auf ihn. KÜHNE hat sich sogar einer 4 procentigen Alaunlösung zur Fixirung desselben in den abgetrennten Netzhäuten bedient und dadurch auf diesen die durch die Beleuchtung entstandenen hellen Flecke, als Abbildungen von Fensteröffnungen und dergleichen, sogenannte Optogramme, längere Zeit aufbewahren können.

In den Netzhautzapfen von Vögeln und Reptilien hat KÜHNE mehrere zu den sogenannten Lipochromen gehörige Farbstoffe isolirt und als Chlorophan, Xanthophan und Rhodophan bezeichnet.

Das im Retinaepithel gefundene, von KÜHNE Fuscin genannte Pigment scheint mit dem in der Chorioidea vorkommenden identisch zu sein und gehört zu den sogenannten Melaninen.

Der Glaskörper *(Corpus vitreum)* besteht aus einem Fachwerk aus leimgebender Substanz und einer in den Hohlräumen desselben befindlichen alkalischen Flüssigkeit, die 1 pro Mille coagulirbares Eiweiss und ein durch Essigsäure fällbares Mucoid enthält. Unter den Extractivstoffen hat man Harnstoff bis 5 p. Mille nachgewiesen. Im Ganzen beträgt der Gehalt an festen Stoffen 11 p. M., an Mineralstoffen 9 und an Proteïnstoffen 0·7 p. Mille.

Die Hauptmasse der Krystallinse besteht aus mehreren Eiweissstoffen. Fast die Hälfte derselben, 48% macht ein in Neutralsalzlösungen

unlösliches, wohl aber in sehr verdünnten Kalilaugen und Mineralsäuren lösliches Albumoïd aus, dem nach MÖRNER die Zusammensetzung zukommt:

53% C; 7% H 17% N u. 0·8% S.

Dasselbe gerinnt nach Neutralisation seiner Lösung bei 50°. Das in Neutralsalzlösungen lösliche Eiweiss der Linse besteht, von Spuren eines Albumins abgesehen, aus zwei Globulinen, welche durch Sättigung ihre Lösung mit Magnesium- oder Natriumsulfat vollständig, dagegen nicht durch Sättigung mit Steinsalz gefällt werden. Das eine, von MÖRNER α-Krystallin genannt, gerinnt bei 72° und hat einen Schwefelgehalt von 0·6%, das zweite, β-Krystallin, gerinnt bei 63° und enthält 1·3% Schwefel. Im Innern der Linse überwiegt die Menge des Albumoïds und des β-Krystallins, in den äussern Schichten die des α-Krystallins. Die Linsenkapsel besteht zum grössten Theil aus einem Mucoïd, welches nach MÖRNER 14·10% N und 0·83% S enthält. Es ist im Magen- und Pankreassaft schwer, in Wasser und Neutralsalzlösungen, sowie bei gewöhnlicher Temperatur in verdünnten Alkalilaugen und Mineralsäuren gar nicht löslich. In der Wärme wird es von letzteren gelöst.

Für die Linse von Rindern gibt LAPTSCHINSKY folgende Zusammensetzung in 1000 Theilen:

Eiweissstoffe	349·3
Lecithin	2·3
Cholesterin	2·2
Fett	2·9
Lösliche Salze	5·3
Unlösliche Salze . . .	2·3

Der Gehalt frischer Rinderlinsen an den verschiedenen Eiweissstoffen ist nach MÖRNER:

Albumoïd . . .	170	p. Mille
α-Krystallin . .	110	„
β-Krystallin . .	68	„
Albumin	2	„

Die Otholithen bestehen zu ³/₄ aus krystallisirtem kohlensauren Kalk. Bezüglich der verschiedenen Körperflüssigkeiten vergl. den Artikel „Secrete und Körperflüssigkeiten.“ A. VAHLEN.

Oxalsäurereihe. Die Säuren der Oxalsäurereihe sind zweibasisch, enthalten also zwei Carboxylgruppen. Da die Carboxylgruppe einwerthig ist, müssen sich der Theorie nach zwei solche Gruppen aneinanderhängen können, wodurch die denkbar einfachste zweibasische organische Säure entsteht, nämlich:

$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ COOH \end{array}$$

und dies ist eben die Oxalsäure, die der ganzen Reihe den Namen gegeben hat.

Zur Gewinnung zweibasischer Säuren auf synthetischem Wege gibt es eine ganze Reihe brauchbarer Methoden. Da z. B., wie wir das im Artikel Fettsäuren (s. S. 382) ausführlich erörtert haben, die Cyangruppe stets leicht in die Carboxylgruppe übergeführt werden kann, braucht man nur zwei Cyangruppen in einen Kohlenwasserstoff einzuführen, um zu einer zweibasischen Säure zu kommen u. s. w.

Die Säuren dieser Reihe sind meist feste und selten unzersetzt flüchtige Körper. Beim Erhitzen liefert ein Theil von ihnen unter Wasserverlust Anhydride, ein anderer Theil verliert einmal die Elemente der Kohlensäure, und geht in eine einbasische Säure über:

$$\begin{array}{l} CH_2.COOH \\ | \\ CH_2.COOH \end{array} = \begin{array}{l} CH_2.CO \\ | \quad\quad >O \\ CH_2.CO \end{array} + H_2O$$

Bernsteinsäure — Bernsteinsäureanhydrid — Wasser

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH<\begin{array}{l}COOH\\COOH\end{array} \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2.COOH \end{array} + CO_2$$

Isobernsteinsäure — Propionsäure — Kohlensäure.

Die **Oxalsäure**, *Acidum oxalicum*, $C_2H_2O_4$ findet sich in Form einer Kaliumverbindung in vielen Pflanzen, z. B. reichlich in den Oxalisarten. Auch findet man krystallisirten oxalsauren Kalk häufig im Harn bei mikroskopischer Untersuchung seiner Sedimente (sogenannte Briefcouverts). Das Monokaliumsalz $C_2HO_4K + H_2O$ der Säure ist früher im Grossen aus Pflanzen dargestellt worden. Man presste namentlich Sauerampfer aus und klärte den Saft, worauf nach dem Eindampfen dieses Salz auskrystallisirte, welches in der Färberei Verwendung fand. Diese Fabrication kam zum Erliegen, als in den Zwanziger Jahren des Jahrhunderts entdeckt wurde, dass sehr viele organische Substanzen, z. B. so ziemlich alle Kohlenhydrate, beim Kochen mit Salpetersäure Oxalsäure liefern. Seit 1856 aber wird die Säure nach Dales Patent aus Sägespähnen dargestellt. Zu dem Zwecke rührt man dieselben in eine concentrirte Lösung einer Alkalilauge, die zur einen Hälfte aus Kalilauge zur anderen aus Natronlauge besteht, ein. Das Gemisch wird getrocknet und langsam auf 200°—220° erhitzt, wobei anfangs Wasser, hernach Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe entweichen. Das so gewonnene Product enthält schliesslich etwa 20 Procent Oxalsäure. Beim Uebergiessen mit warmem Wasser lösen sich die überschüssigen Alkalien, während schwer lösliches oxalsaures Natrium zurückbleibt. Dieses wird durch Kochen mit Kalkmilch zerlegt. Es bilden sich Aetznatron, welches wieder in die Fabrication zurückkehrt, und oxalsaurer Kalk, aus dem durch Schwefelsäure die Oxalsäure in Freiheit gesetzt wird. Nach dem Umkrystallisiren ist sie sodann Handelswaare.

Die Säure krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser, die sie bei 100° verliert, bei 150°—160° sublimirt sie unzersetzt. Sie ist leicht in Wasser und Alkohol löslich, löst sich dagegen fast gar nicht in Aether. Bei höherer Temperatur zerfällt sie leicht in Kohlensäure und Kohlenoxyd. Ja, für die Darstellung von reinem Kohlenoxydgas ist sie eines der bequemsten Ausgangsmaterialien. Zu dem Zweck trägt man sie in concentrirte Schwefelsäure ein, und erwärmt schwach. Sie zerfällt dann in Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxydgas:

$$\underset{\text{Oxalsäure}}{C_2H_2O_4} = \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2} + \underset{\text{Kohlenoxyd.}}{CO}$$

Das Wasser hält die concentrirte Schwefelsäure zurück, und Durchleiten durch Kalilauge führt zur Absorption der Kohlensäure, worauf reines Kohlenoxydgas aus dem Apparate entweicht.

Oxalsäure wird von Oxydationsmitteln leicht völlig zu Kohlensäure verbrannt, so z. B. oxydirt Kaliumpermanganat ihre angesäuerten Lösungen sofort in diesem Sinne. Da nun Oxalsäure ohne grosse Mühe durch Umkrystallisiren völlig zu reinigen ist, dient ihre Normallösung zum Einstellen des Wirkungswerthes von Kaliumpermanganatlösungen in der Titriranalyse.

Durch Reductionsmittel kann sie bis zur Essigsäure abgebaut werden:

$$\underset{\text{Oxalsäure}}{\begin{array}{l}COOH\\|\\COOH\end{array}} \qquad \underset{\text{Glyoxylsäure}}{\begin{array}{l}COH\\|\\COOH\end{array}} \qquad \underset{\text{Glycolsäure}}{\begin{array}{l}CH.OH\\|\\COOH\end{array}} \qquad \underset{\text{Essigsäure.}}{\begin{array}{l}CH_3\\|\\COOH\end{array}}$$

Oxalate. Die Oxalsäure bildet neutrale und verschiedene Arten von sauren Salzen, sowie Doppelsalze, welche, mit Ausnahme der Alkalisalze, in Wasser nicht oder schwer löslich sind.

Das Ammoniumoxalat, $C_2(NH_4)_2O_4$, findet sich im Guano, und entsteht synthetisch beim Stehen einer wässerigen Cyanlösung:

$$\underset{\text{Cyan}}{\begin{matrix} CN \\ | \\ CN \end{matrix}} + \underset{\text{Wasser}}{4H_2O} = \underset{\text{Oxalsaures Ammoniak.}}{\begin{matrix} COO.NH_4 \\ | \\ COO.NH_4 \end{matrix}}$$

Es kann natürlich auch auf dem üblichen Wege dargestellt werden und bildet farblose rhombische, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Beim Erhitzen zerfällt es in Oxamid, $C_2O_2(NH_2)_2$, ein weisses, geruch- und geschmackloses, in kaltem Wasser unlösliches Pulver. Beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd entsteht Cyangas.

Kaliumoxalate. Man kennt drei Arten von Kaliumverbindungen. Das neutrale Salz $C_2O_4K_2 + H_2O$, das schon erwähnte saure Salz $C_2O_4HK + H_2O$, welches sich im Sauerampfer u. s. w. findet, und auch den Namen Kleesalz führt, sowie das übersaure Salz $C_2H_2O_4 + C_2HKO_4 + 2H_2O$ (S. 510).

Von den zahlreichen Eisensalzen, die die Oxalsäure bildet, soll uns hier nur ein Eisenkaliumdoppelsalz interessiren, nämlich das von der Formel $(C_2O_4)_2FeK_2 + 2H_2O$, welches wegen seiner ausgezeichneten reducirenden Eigenschaften in der Photographie seit etwa 10 Jahren zum Entwickeln der Bilder dient, aber inzwischen schon manchen Concurrenten bekommen hat.

Calciumoxalat, $CaC_2O_4 + H_2O$. Das oxalsaure Calcium zeichnet sich durch seine völlige Unlöslichkeit in Wasser aus, und findet deshalb in der quantitativen Analyse zur Abscheidung des Kalks vielfach Verwendung (als Reagens für Oxalate und lösliche Calciumverbindungen). Man erhält es beim Vermischen einer Kalksalzlösung mit der Lösung eines oxalsauren Salzes als weisses, krystallinisches Pulver.

Weitere Salze wollen wir hier nicht besprechen.

Oxalsäureester. Von den Estern ist besonders der Oxalsäure-Methylester $C_2O_4.(CH_3)_2$ hervorzuheben. Er lässt sich nach den allgemeinen Methoden darstellen (siehe den Art. Ester S. 82), und zeichnet sich durch grosses Krystallisationsvermögen aus, kann also leicht völlig gereinigt werden. Durch Wiederzersetzen des so gereinigten Esters in seine beiden Componenten, welches etwa durch Kochen mit Kaliumhydroxyd oder durch Ammoniak erfolgen kann, erhält man sodann den Methylalkohol völlig rein, der auf diesem Wege zuerst frei von allen Verunreinigungen durch Wöhler dargestellt worden ist. — Der Oxalsäureäthylester (Oxalsäureäther, Oxalsäurediäthylester, „Kleeäther"), eine farblose, ölartige, schwach aromatische Flüssigkeit, wird durch Destillation von Weingeist mit Oxalsäure oder durch Lösen von Oxalsäure in absolutem Alkohol, Sättigen mit trockener Salzsäure und Versetzen mit Wasser, wobei sich der Aether abscheidet, erhalten.

Malonsäure. Die nächst der Oxalsäure am einfachsten zusammengesetzte zweibasische Säure ist die Malonsäure:

$$CH_2<\begin{matrix} COOH \\ COOH. \end{matrix}$$

Ihren Namen verdankt sie dem Umstande, dass sie zuerst bei der Oxydation der Aepfelsäure erhalten worden ist:

$$\underset{\text{Aepfelsäure}}{\begin{matrix} CH_2.COOH \\ | \\ CH.OH.COOH \end{matrix}} + O_2 = \underset{\text{Malonsäure.}}{CH_2<\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}} + CO_2 + H_2O$$

Sie wird heutzutage, da sie für den Aufbau neuer Körper sehr verwendbar ist, reichlich und zwar meistens aus der Monochloressigsäure

$CH_2Cl.COOH$ dargestellt. Zu dem Zweck ersetzt man in dieser das Chlor durch die Cyangruppe und führt diese durch Kochen mit Alkalien oder Säuren in die Carboxylgruppe über:

$$\underset{\text{Cyanessigsäure}}{CH_2.CN.COOH} + 2H_2O = \underset{\text{Malonsäure.}}{CH_2{<}^{COOH}_{COOH}} + \underset{\text{Ammoniak.}}{NH_3}$$

Sie bildet Krystalle, die bei 132° schmelzen, und bei weiterem Erhitzen glatt in Kohlensäure und Essigsäure zerfallen. In Wasser ist sie sehr leicht löslich, und löst sich auch in Alkohol und Aether. Ihre Salze heissen Malonate.

Das Kaliumsalz gehört zu den wenigen Kaliumsalzen organischer Säuren, welche unzersetzt schmelzbar sind.

Ihr Aethylester $CH_2{<}^{COO.C_2H_5}_{COO.C_2H_5}$, der auf einem der üblichen Wege dargestellt wird, zeichnet sich dadurch aus, dass in ihm der Wasserstoff der Gruppe CH_2 durch Natrium vertretbar ist. Wir kommen so zum Natriummalonsäureester, der nun in der Art des Natriumacetessigesters in Folge der leichten Ersetzbarkeit des Natriums durch Atomcomplexe aller Art zum Aufbau der verschiedenartigsten neuen Säureester dienen kann, deren Verseifung dann zu ihren Säuren, die häufig theoretisch von grösstem Interesse sind, führt.

Die **Bernsteinsäure**, $C_4H_6O_4$, kann schon in 2 isomeren Formen existiren:

$$\underset{\text{Bernsteinsäure}}{\begin{array}{l}CH_2.COOH\\ |\\ CH_2.COOH\end{array}} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Isobernsteinsäure.}}{\begin{array}{l}CH_3\\ |\\ CH{<}^{COOH}_{COOH}\end{array}}$$

Die eigentliche Bernsteinsäure *(Acidum succinicum)* wird bei der Destillation des Bernsteins erhalten. Auch ist ihr Vorkommen in einigen Pflanzen constatirt. Ausserdem ist sie in der Thymusdrüse, Schilddrüse und Milz, sowie im Harn einiger Pflanzenfresser nachgewiesen.

Sie bildet sich beim Kochen mancher organischer Substanzen mit Salpetersäure in geringer Menge, so aus Fetten und Wachs. Auch findet sie sich regelmässig bei der alkoholischen Gährung des Zuckers, und die Gährung des äpfelsauren Kalks, wenn man sie durch faulen Käse, Bierhefe etc. einleitet, kann gradezu zu ihrer Darstellung dienen, die dann nach der Gleichung:

$$3\ \underset{\text{Aepfelsäure}}{\begin{array}{l}CH_2.COOH\\ |\\ CH.OH.COOH\end{array}} = 2\ \underset{\text{Bernsteinsäure}}{\begin{array}{l}CH_2.COOH\\ |\\ CH_2.COOH\end{array}} + \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3.COOH} + \underset{\text{Kohlensäure}}{2CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

erfolgt.

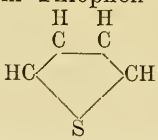
Sie muss sich natürlich auch aus Aepfelsäure, Weinsäure, Fumarsäure etc. durch Reduction erhalten lassen, ebenso aus Aethylencyanid gewinnbar sein, und ist auch auf all diesen Wegen dargestellt worden.

Die Bernsteinsäure krystallisirt in monoklinen Säulen. Sie ist in heissem Wasser weit löslicher als in kaltem. Auch in Alkohol ist sie gut löslich, wenig aber in Aether. Sie schmilzt bei 185° und siedet bei 235°, wobei sie theilweise in ihr Anhydrid übergeht. Gegen Oxydations- und Reductionsmittel erweist sie sich als sehr beständig. Sie bildet neutrale und saure Salze (Succinate).

Practische Verwendung findet sie nur in der Medicin (jetzt selten), und zwar dient nur die aus Bernstein durch Destillation erhaltene Säure diesem Zwecke. (Die Verhältnisse liegen also genau so, wie bei der Benzoësäure, siehe dort S. 226). Sie bildet in diesem Zustande eine gelbliche, empyreumatisch

riechende und schmeckende krystallinische Masse, die sich in Wasser zu einer schwach opalisirenden Flüssigkeit löst.

In grossen Mengen wird sie in den Laboratorien als Ausgangsmaterial für wissenschaftliche Arbeiten verwendet. Destillirt man sie mit Schwefelphosphor, so treten ihre vier Kohlenstoffatome mit dem Schwefel zu einem fünfgliederigen Atomcomplex, dem Thiophen



zusammen, welches sich bekanntlich in Spuren in jedem aus Theer gewonnenen Benzol findet, aber am bequemsten auf diesem Wege in grösseren Mengen darstellbar ist.

Das Bernsteinsäureanhydrid $\begin{matrix} CH_2 \,.\, CO \\ | \\ CH_2 \,.\, CO \end{matrix}\!\!>\!O$ erhält man durch andauerndes Erhitzen der Bernsteinsäure für sich, oder unter Zugabe von Phosphorsäureanhydrid als wasserentziehendem Mittel. Es bildet lange Nadeln, die bei 119° schmelzen und bei 261° sieden.

Von den halogenisirten Bernsteinsäuren sind namentlich die gebromten genau untersucht. Es kann natürlich nur eine Brombernsteinsäure, wohl aber mindestens zwei Bibrombernsteinsäuren geben, nämlich eine Bibrombernsteinsäure, bei der die beiden Bromatome auf beide Kohlenstoffatome vertheilt sind, und eine zweite, wo beide an einem Kohlenstoffatom sitzen.

Das Bernsteinsäureimid (Succinimid), $C_2H_4(CO)_2NH$, entsteht bei der Destillation von bernsteinsaurem Ammonium in Form farbloser, in Wasser und Weingeist leicht löslicher Krystalle vom Schmelzpunkt 126°. Eine Verbindung desselben, das Succinimidquecksilber $(C_2H_4(CO)_2N_2)Hg$, hat arzneiliche Anwendung gefunden.

Isobernsteinsäure, $CH_3 \,.\, CH{<}{\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}}$, wird am besten so dargestellt, dass man α-Cyanpropionsäure durch Kochen mit Kalilauge in sie überführt:

$$\underset{\text{α-Cyanpropionsäure}}{CH_3 \,.\, CH{<}{\begin{matrix} CN \\ COOH \end{matrix}}} + 2\,H_2O = \underset{\text{Isobernsteinsäure}}{CH_3 \,.\, CH{<}{\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}}} + \underset{\text{Ammoniak.}}{NH_3.}$$

Sie führt auch den Namen Aethylidenbernsteinsäure. Schmilzt bei 130° und ist nicht unzersetzt sublimirbar; bei der Destilation zerfällt sie in Propionsäure und Kohlensäure. Auch von ihr sind gebromte Derivate dargestellt. Praktische Verwerthung hat auch sie nicht gefunden.

Von Methylbernsteinsäuren, also den nächsten Homologen der Bernsteinsäure, lässt die Theorie vier voraussehen, welche alle vier bekannt sind. Ihnen kommen folgende Formeln und Namen zu:

$$\underset{\text{Brenzweinsäure}}{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH \,.\, COOH \\ | \\ CH_2 \,.\, COOH \end{matrix}} \qquad \underset{\text{Glutarsäure}}{\begin{matrix} CH_2 \,.\, COOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \,.\, COOH \end{matrix}} \qquad \underset{\text{Dimethylmalonsäure}}{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C{<}{\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}} \\ | \\ CH_3 \end{matrix}} \qquad \underset{\text{Aethylmalonsäure.}}{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH{<}{\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}} \end{matrix}}$$

Die **Brenzweinsäure** (Pyroweinsäure) $C_5H_8O_4$, ist zuerst bei der trockenen Destillation der Weinsäure und synthetisch aus Propylencyanid $CH_3 \,.\, CH{<}{\begin{matrix} CN \\ CH_2 \,.\, CN \end{matrix}}$ erhalten worden. Sie entsteht auch durch Reduction von Itakonsäure, Citrakonsäure und Mesakonsäure, und auch beim Schmelzen von Gummigutt mit Aetzkali bildet sich ein wenig von ihr. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, und krystallisirt in Prismen, die bei 112° schmelzen. Zahlreiche Chlor- und Brombrenzweinsäuren sind dargestellt. Bei

der Destillation mit Schwefelphosphor liefert sie Methylthiophen. Erhitzt man sie über 220°, so geht sie in ihr Anhydrid

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH . CO \\ | \qquad\quad > O \\ CH . CO \end{array}$$

über, welches bei 32° schmilzt und bei 247° siedet. Es ist in Wasser schwer löslich, auch das Kalksalz der Säure ist in diesem schwer löslich.

Die **Glutarsäure** $C_5H_8O_4$ führt auch den Namen „Normale Brenzweinsäure." Sie ist zuerst aus der Glutaminsäure dargestellt worden. Glutaminsäure ist Amidoglutarsäure $CH_2\left\langle\begin{array}{l} CH<\begin{array}{l} NH_2 \\ COOH \end{array} \\ CH_2 . COOH \end{array}\right.$, und diese erhält man bei der Eiweissspaltung unter gewissen Bedingungen, so wenn man Pflanzenalbuminate mit verdünnter Schwefelsäure oder Caseïn mit Salzsäure und Zinnchlorür kocht.

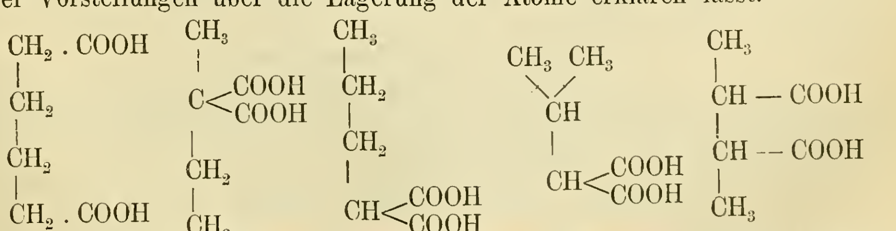
In der Glutaminsäure wurde sodann mittelst salpetriger Säure die Amidogruppe durch die Hydroxylgruppe ersetzt (siehe das Genauere darüber weiterhin bei der Oxyessigsäure) und die letztere durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor reducirt, womit die Ueberführung in die Glutarsäure bewerkstelligt war. Sie ist dann auch aus dem zugehörigen Propylencyanid, sowie nach einigen anderen complicirten Methoden erhalten worden. Sie krystallisirt in Prismen, die bei 97° schmelzen und fast unzersetzt bei 303° sieden, und die sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösen. Ihr Zinksalz $ZnC_5H_6O_4$ gehört zu jenen Ausnahmesalzen, die in kaltem Wasser leichter als in heissem löslich sind, daher scheidet seine kaltgesättigte Lösung es beim Aufkochen in krystallinischem Zustande aus.

Das Glutarsäureanhydrid $C_5H_6O_3$ bildet bei 56° schmelzende Krystalle, und siedet fast unzersetzt bei 287°.

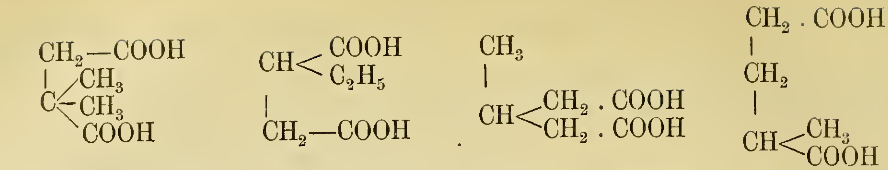
Die **Dimethylmalonsäure** führt auch den Namen β-Isobrenzweinsäure. Sie ist aus Cyanisobuttersäure und noch nach einigen anderen Verfahren erhalten worden. Sie bildet Prismen, die bei 117° schmelzen. Bei 185° tritt Zerfall in Isobuttersäure und Kohlensäure ein. Sie ist in Wasser und Aether [illegible] wer in Alkohol löslich.

Die **Aethylmalonsäure** führt auch den Namen α-Isobrenzweinsäure. Sie ist durch Kochen von α-Cyanbuttersäureäthylester mit Aetzkali und Ansäuern der so erhaltenen Lösung ihres Kaliumsalzes dargestellt worden. Sie schmilzt bei 111° und zersetzt sich bei 160° völlig in Buttersäure und Kohlensäure. In Wasser, Alkohol und Aether ist sie leicht löslich.

Die nächst höheren Homologen der Bernsteinsäure haben die Summenformel $C_6H_{10}O_4$. Die 9 verschiedenen Säuren dieser Reihe, die die Theorie voraussehen lässt, sind alle dargestellt. Einige von ihnen existiren in mehreren Modificationen, eine Thatsache, die sich nur noch mit Zuhilfenahme räumlicher Vorstellungen über die Lagerung der Atome erklären lässt.



Adipinsäure — Methyläthylmalonsäure — Propylmalonsäure — Isopropylmalonsäure — Symmetrische Dimethylbernsteinsäure



Unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure — Aethylbernsteinsäure — Aethylidendiessigsäure — α-Methylglutarsäure.

Die **Adipinsäure** wird durch Oxydation von Fetten, wie Schweinefett, Cocosnussöl, mit Salpetersäure erhalten und ist, wie die übrigen 8 Isomeren, auf die wir nicht weiter eingehen wollen, auch synthetisch aufgebaut worden. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Wasser, weniger leicht in Aether, schmilzt bei 149°, und ist unzersetzt flüchtig, ohne bei der Destillation ein Anhydrid zu bilden.

Von weiteren homologen Säuren dieser Reihe, die zahlreich auf synthetischem Wege dargestellt sind, wollen wir nur noch die Pimelinsäure, die Korksäure und die Azelaïnsäure nebst der Sebacinsäure besprechen.

Die **Pimelinsäure** ist Isopropylbernsteinsäure $C_7H_{12}O_4$

$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH\,.\,CH<\begin{matrix}COOH\\CH_2\,.\,COOH.\end{matrix}$ Man erhält sie durch Schmelzen der Camphersäure $C_8H_{14}\,.\,(COOH)_2$ oder nach einigen synthetischen, sehr umständlichen Methoden. Sie bildet bei 103° schmelzende Krystalle, ist bei gewöhnlichem Luftdruck nicht mehr unzersetzt flüchtig, siedet aber bei 100 *mm* Druck bei 272°.

Die **Korksäure** $C_8H_{14}O_4$ oder wahrscheinlich

$$COOH\,.\,CH_2\,.\,CH_2\;CH_2\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,COOH,$$

entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Kork, Stearinsäure, Leinöl, Ricinusöl und ähnliche Substanzen. Letzteres ist das geeignete Ausgangsmaterial zu ihrer Darstellung, aber aus diesem entstehen beim Kochen mit Salpetersäure nebenbei eine Anzahl anderer Säuren und Stoffe, so liefern 100 Theile von ihm 4 Theile Korksäure, 3·3 Theile Azelaïnsäure u. s. w. Die Korksäure krystallisirt in centimeterlangen Nadeln vom Schmelzpunkt 140°, und bei einem Druck von 100 *mm* destillirt sie bei 279°. In kaltem Wasser und Aether ist sie sehr schwer löslich.

Die **Azelaïnsäure** $C_9H_{16}O_4$ wird als Nebenproduct der Korksäuredarstellung auf dem angegebenem Wege erhalten, sie führt auch den Namen Lepargylsäure. Sie schmilzt bei 106° und destillirt oberhalb 360° unter geringer Zersetzung. Auch sie ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, löst sich aber in jedem Verhältniss in heissem. Auch in Alkohol ist sie leicht löslich.

Die **Sebacinsäure** $C_{10}H_{18}O_4$ entsteht bei der trockenen Destillation von Oelsäure, auch beim Erhitzen von Ricinusöl mit Natronlauge, sowie bei der Oxydation von Walrat, Stearinsäure und ähnlichen Körpern mit Salpetersäure. Sie schmilzt bei 133° und siedet bei einem Druck von 100 *mm* bei 214°. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser, aber fast unlöslich in kaltem Wasser.

Oxysäuren der Oxalsäurereihe.

Von der Oxalsäure HO.OC—CO.OH vermag sich mangels eines durch die Hydroxylgruppe vertretbaren, d. h. direct am Kohlenstoffatom sitzenden Wasserstoffatoms keine Oxysäure herzuleiten.

Die Malonsäure, ihr nächstes Homologes kann aber 2 solcher liefern.

Die **Oxymalonsäure**, meist **Tartronsäure** genannt, $C_3H_4O_5$ oder $CH\,.\,OH<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$ kann aus der Chlormalonsäure $CH\,.\,Cl<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$ mittelst feuchten Silberoxyds — also wie die Oxyfettsäuren — gewonnen werden. Sie krystallisirt in Prismen, die bei ca. 115° sublimiren und bei 185° unter Zer-

fall schmelzen. Auch entsteht sie aus der Mesoxalsäure durch Reduction mittelst Natriumamalgam:

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ CO \\ | \\ COOH \end{array} + H_2 = \begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ COOH \end{array}$$

Meoxalsäure Tartronsäure.

Ihren Namen Tartronsäure verdankt sie dem Umstande, dass sie zuerst als Derivat der Weinsäure erhalten worden ist. Die sogenannte Nitroweinsäure zerfällt nämlich, wenn man sie in warmen Alkohol einträgt, im Sinne folgender Gleichung:

$$C_2H_2(ONO_2)_2{<}^{COOH}_{COOH} = CH.OH{<}^{COOH}_{COOH} + CO_2 + 2NO$$

Nitroweinsäure Tartronsäure Kohlensäure Stickoxyd.

Als Anfangsglied der Reihe bietet sie ein gewisses theoretisches Interesse.

Die **Dioxymalonsäure** $C(OH)_2{<}^{COOH}_{COOH}$ existirt als solche nicht, aber die Mesoxalsäure $CO.(COOH)_2$ krystallisirt mit einem Molekül Krystallwasser in Prismen, welche bei 115° schmelzen ohne ihr Wasser zu verlieren, und sich bei höherer Temperatur in Kohlensäure und Glyoxylsäure $CHO.COOH$ zersetzen. Darnach verhält sich die „krystallisirte Mesoxalsäure" (und auch ihre Salze zeigen das gleiche Verhalten), als ob sie „Dioxymalonsäure" wäre:

$$CO.(COOH)_2 + H_2O = C(OH)_2(COOH)_2$$

krystallisirte Mesoxalsäure Dioxymalonsäure.

Die **Aepfelsäure**, Oxybernsteinsäure $C_4H_6O_5$

$$\begin{array}{l} CH_2.COOH \\ | \\ \mathbf{C}H.OH.COOH \end{array}$$

findet sich sehr verbreitet im Pflanzenreich. SCHEELE hat sie bereits 1785 unter Händen gehabt, analysenrein ist sie aber erst 1833 von LIEBIG dargestellt worden. Die von letzterem empfohlene Darstellung aus unreifen Vogelbeeren ist noch immer die beste. Deren geklärter Saft wird bis fast zur Neutralisation mit Kalk gesättigt und gekocht. Den Niederschlag von äpfelsaurem Calcium trägt man in heisse, im Verhältnis von 1 zu 10 verdünnte Salpetersäure ein, worauf beim Erkalten äpfelsaures Calcium auskrystallisirt. Aus der Lösung dieses fällt man durch Zugabe von essigsaurem Blei äpfelsaures Blei, das man mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus der Amidobernsteinsäure (Asparaginsäure) erhält man die Aepfelsäure durch Einwirkung von salpetriger Säure, und aus Weinsäure (Dioxybernsteinsäure) ist sie durch Reduction einer Hydroxylgruppe dargestellt worden. Sie ist schwer zum Krystallisiren zu bringen. An der Luft ist sie zerfliesslich. Sie fängt bei 83° an zu schmelzen.

Das in der Formel der Aepfelsäure fett gedruckte C ist ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, und so ist es nicht auffallend, dass die natürlich vorkommende Aepfelsäure eine Einwirkung auf polarisirtes Licht zeigt und nach links dreht. Dabei zeigen merkwürdiger Weise concentrirte Aepfelsäurelösungen ein geringeres Drehungsvermögen als verdünnte, ja in 34 procentigen Lösungen verschwindet die Drehung gänzlich, und noch concentrirtere drehen sogar nach rechts. Die synthetisch aus Rechtsweinsäure durch Reduction dargestellte Aepfelsäure dreht nach rechts, und die aus inactiven Substanzen aufgebaute Aepfelsäure ist inactiv, aber auch sie lässt sich mittelst der Cinchoninsalze in ihre beiden, das polarisirte Licht beeinflussenden Componenten zerlegen.

Schmilzt man Aepfelsäure, so geht sie unter Wasserabspaltung bei 150° in **Fumarsäure** über:

$$\begin{array}{l} CH_2 \,.\, COOH \\ | \\ CH \,.\, OH \,.\, COOH \end{array} = H_2O + \begin{array}{l} CH \,.\, COOH \\ \| \\ CH \,.\, COOH \end{array}$$

Aepfelsäure Fumarsäure

Erhitzt man sie aber auf 180°, so destillirt Wasser und eine der Fumarsäure isomere Säure, die **Maleïnsäure** nebst deren Anhydrid über, während im Rückstand Fumarsäure bleibt.

Die beste Erklärung für die Möglichkeit der Isomerie der Fumar- und Maleïnsäure bieten Vorstellungen über die räumliche Lagerung der Atome, der zu Folge bei doppelter Bindung zwischen Kohlenstoffatomen sich eine Art von rechts- und linksseitiger Anordnung der an ihnen hängenden Atome und Atomcomplexe denken lässt, und darnach würden die (räumlich aufzufassenden) Formeln dieser beiden Säuren folgende sein:

$$\begin{array}{l} H \,.\, C \,.\, COOH \\ \quad \| \\ H \,.\, C \,.\, COOH \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} HOOC \,.\, C \,.\, H \\ \qquad \quad \| \\ \quad\; H \,.\, C \,.\, COOH \end{array}$$

Maleïnsäure Fumarsäure.

Die Configuration der Maleïnsäure lässt ihr leichtes Uebergehen in ein Anhydrid verständlich erscheinen, während die hierfür ungünstige Lage der Carboxylgruppen in der Fumarsäure erklärt, weshalb alle Versuche auch ein Anhydrid von dieser zu erhalten, nutzlos gewesen sind.

Die Salze der Aepfelsäure bieten uns kein weiteres Interesse. In der Medicin findet ein äpfelsaures Eisen unter dem Namen „Extractum ferri pomatum" Verwendung. Man erhält es so, dass man den colirten Saft von sauren Aepfeln, wie man ihn durch Auspressen gewonnen hat, so lange mit Eisenpulver im Wasserbade erwärmt, als sich noch eine Wasserstoffentwickelung bemerkbar macht, worauf man filtrirt und zum Extract eindampft.

An die Oxybernsteinsäure wollen wir die Dioxybernsteinsäure reihen, das ist die

Weinsäure, $C_4H_6O_6$ oder $\begin{array}{l} \mathbf{C}H \,.\, OH \,.\, COOH \\ | \\ \mathbf{C}H \,.\, OH \,.\, COOH \end{array}$

Die in der aufgelösten Formel der Weinsäure fettgedruckten beiden Kohlenstoffatome sind asymmetrisch, und so lässt die Theorie 4 structuridentische, aber in ihrem physikalischen Verhalten verschiedene Weinsäuren voraussehen. Die älteste bekannte von diesen ist die Rechtsweinsäure, in ihr werden die beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome Rechtsdrehung veranlassen. Ihr Gegenstück ist die Linksweinsäure. Die dritte ist die inactive Traubensäure, die zur Hälfte aus rechts-, zur Hälfte aus linksdrehenden Weinsäuremolekülen besteht, und die in ihre beiden Componenten zerlegt werden kann. Die vierte endlich ist die Mesoweinsäure. In ihr sind die Gruppen an den beiden asymmetrischen Kohlenstoffatomen im Molekül in entgegengesetztem Sinne angeordnet. In Folge dessen ist sie optisch inactiv, weil die beiden Hälften des Moleküls sich gegenseitig paralysiren, und kann auch nicht in eine optisch wirksame Form übergeführt werden.

Die synthetisch dargestellten Weinsäuren (Dioxybernsteinsäuren) zeigen folgendes Verhalten:

Lässt man Glyoxal Blausäure addiren und kocht das Additionsproduct mit Salzsäure, so erhält man synthetische Traubensäure:

$$\begin{array}{l} CHO \\ | \\ CHO \end{array} + 2CNH = \begin{array}{l} CH.OH.CN \\ | \\ CH.OH.CN \end{array} \text{ und } \begin{array}{l} CH.OH.CN \\ | \\ CH.OH.CN \end{array} + 4H_2O = \begin{array}{l} CH.OH.COOH \\ | \\ CH.OH.COOH \end{array} + 2NH_3$$

Glyoxal Blausäure Traubensäure Ammoniak.

Kocht man Dibrombernsteinsäure mit feuchtem Silberoxyd, so entsteht ein Gemenge von Traubensäure mit Mesoweinsäure:

$$\begin{array}{lcccl} \text{CH . Br . COOH} & & & & \text{CH . OH . COOH} \\ | & + \; 2AgOH & = & & | \quad\quad\quad\quad + \; 2AgBr. \\ \text{CH . Br . COOH} & & & & \text{CH . OH . COOH} \\ \text{Bibrombernsteinsäure} & & & & \text{Traubensäure} \\ & & & & \text{Mesoweinsäure.} \end{array}$$

Oxydirt man Fumarsäure mit Kaliumpermanganat, so entsteht Traubensäure:

$$\begin{array}{lccccl} \text{HO . OC . CH} & & & & & \text{CH . OH . COOH} \\ \quad\quad\quad\quad \| & + \; H_2O & + \; O & = & & | \\ \quad\quad\quad \text{CH . COOH} & & & & & \text{CH . OH . COOH} \\ \text{Fumarsäure} & & & & & \text{Traubensäure} \end{array}$$

Oxydirt man Maleïnsäure, so erhält man Mesoweinsäure. Die Oxydation von Mannit mit Salpetersäure liefert Traubensäure, die des Sorbins (eine Ketose, aus Vogelbeeren gewinnbar) liefert aber Mesoweinsäure.

Bei der Reduction der Weinsäure gelangt man zuerst zur Aepfelsäure (siehe oben), und zwar liefern active Weinsäuren auch active Aepfelsäuren, bei der Weiterreduction zur Bernsteinsäure erhält man diese aber stets inactiv, da sie ja kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält.

Die **Rechtsweinsäure**, schlechtweg Weinsäure oder Weinsteinsäure, *Acidum tartaricum* genannt, findet sich in den Trauben, Vogelbeeren, der Ananas, kurzum in sehr vielen Früchten. Sie wurde 1768 von Scheele zuerst genauer untersucht. Zu ihrer Darstellung dient der Weinstein. Dieser setzt sich während der Gährung des Weines gemischt mit Hefe und hernach beim Lagern auf Fässern aus dem Wein ab. Verunreinigungen färben ihn braun, und besteht er zumeist aus Kaliumbitartrat nebst etwas Calciumtartrat. Zu seiner Reinigung löst man ihn in Kesseln unter einem Druck von 3 bis 7 Atmosphären, und versetzt die geklärte Lösung mit so viel Calciumcarbonat (Kreide), dass sie fast neutral wird:

$$\underset{\text{Kaliumbitartrat}}{2C_4H_5O_6K} + CaCO_3 = \underset{\text{Calciumtartrat}}{C_4H_4O_6Ca} + \underset{\text{Kaliumtartrat.}}{C_4H_4O_6K_2} + CO_2 + H_2O.$$

Durch Zugabe von Chlorcalcium zur Lösung verwandelt man das in der Lösung befindliche Kaliumtartrat ebenfalls in Calciumtartrat.

So erhält man die gesammte Säure in Form ihres selbst in heissem Wasser schwer löslichen Kalksalzes, das sorgfältigst ausgewaschen, und hernach mit Schwefelsäure zerlegt wird. Die erhaltene Weinsäurelösung wird am besten im luftverdünnten Raum eingedampft. Die auskrystallisirte Säure wird durch Umkrystallisiren vollends gereinigt. Sie bildet monokline Säulen, ist leicht in Wasser und Alkohol, aber kaum in Aether löslich. Sie schmilzt bei 168—170° und geht dabei in eine amorphe Modification über, die man Metaweinsäure genannt hat, welche beim Umkrystallisiren aus Wasser wieder in die ursprüngliche Säure zurückverwandelt wird. Erhitzt man sie längere Zeit auf 150°, so geht sie unter Wasserverlust in Anhydride über, und zwar erst in Diweinsäure $C_8H_{10}O_{11}$ und schliesslich in Weinsäureanhydrid $C_4H_5O_4$, die beide beim Kochen mit Wasser wieder Weinsäure liefern. Oberhalb 180° tritt starker Zerfall ein. Bis auf diese Temperatur und höher erhitzt liefert sie Brenztraubensäure $C_3H_4O_3$, Brenzweinsäure $C_5H_8O_4$, Brenztartrylsäure $C_7H_8O_3$ unter Verlust von Wasser und Kohlensäure, und schliesslich auch Methan, Aceton, Essigsäure, Ameisensäure.

Ihre Lösung reducirt die Lösungen edler Metalle; so wird Silber als Spiegel abgeschieden, wobei sie in Oxalsäure übergeht.

Prüfung: Nach dem „Arzneibuch für das deutsche Reich“ darf die wässrige Lösung der Weinsäure durch Baryumnitrat und Ammoniumoxalatlösung, und mit Ammoniak bis zur schwach sauren Reaction abgestumpft, auch durch Calciumsulfatlösung und durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden. 0·5 *g* Weinsäure, bei Luftzutritt erhitzt, dürfen einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen.

Salze der Weinsäure (Tartrate). Das saure weinsaure Kalium, Kaliumbitartrat,

$$\begin{array}{l} CH.OH.COOK \\ | \\ CH.OH.COOH, \end{array}$$

ist als roher Weinstein (*Tartarus crudus*) uralt bekannt. Seine Benennung Tartarus soll sich zuerst im achten Jahrhundert finden.

Der rohe Weinstein ist also Ausgangsmaterial der Weinsäurebereitung, und da nur der Gehalt an dieser in ihm Werth hat, sind sehr genaue Methoden zu ihrer Bestimmung ausgearbeitet worden.

Der gereinigte Weinstein (*Tartarus depuratus, Cremor Tartari*) wird durch Lösen des rohen in Wasser, Klären dieser Lösung, und nachheriges Wiederauskrystallisiren erhalten. Er findet Verwendung in der Medicin, und auch in der Technik (Färberei). Ein Gemenge von Weinstein mit Salpeter wurde bei metallurgischen Operationen im Laboratorium in alten Zeiten viel verwendet. Genügt die Menge des Sauerstoffs im Salpeter zur vollständigen Verbrennung des Kohlenstoffs, so hatte man den „weissen Fluss," wo nicht den „schwarzen Fluss," nach dem Aussehen benannt, den schliesslich die geschmolzene Masse zeigte.

Das chemisch reine Kaliumbitartrat bildet harte luftbeständige Krystalle, die sich bei 15° in 220 Theilen Wasser, bei 100° in 15 Theilen Wasser lösen. Dieses Salz ist also eines der wenigen in Wasser schwerlöslichen Kaliumsalze, die es gibt.

Das neutrale weinsaure Kalium, Kaliumtartrat wird am bequemsten durch Sättigen einer Lösung des sauren Salzes mit Kaliumcarbonat erhalten. Es bildet ebenfalls harte, luftbeständige Krystalle, die sich aber bei 15° schon in 0·66 Theilen, bei 100° in 0·5 Theilen Wasser lösen. Es wird arzneilich verwendet.

Sättigt man die Lösung des Kaliumbitartrats statt mit Kaliumcarbonat mit Natriumcarbonat ab, so erhält man das weinsaure Natrium-Kalium (*Tartarus natronatus*), welches den Namen Seignettesalz führt, nach seinem Entdecker, der Apotheker zu La Rochelle war, und es im Jahre 1672 auffand:

$$\underset{\text{Kaliumbitartrat}}{2C_4H_5O_6K} + \underset{\text{Natriumcarbonat}}{Na_2CO_3} = \underset{\text{Seignettesalz.}}{2C_4H_4O_6KNa} + CO_2 + H_2O.$$

Es bildet harte luftbeständige Krystalle, die sich bei 15° in 1·5 Theilen, bei 100° in 0·3 Theilen Wasser lösen. In der Medicin dient es als Abführmittel.

Man kennt auch die den Kaliumsalzen weiter entsprechenden Natrium- und Ammoniumsalze.

Das Calciumtartrat zeichnet sich also, wie erwähnt durch seine Unlöslichkeit aus.

Der Brechweinstein (*Tartarus stibiatus*) ist weinsaures Antimonylkalium: $C_4H_4O_6K\,SbO$ oder

$$\begin{array}{l} CH.OH.COO.SbO \\ | \\ CH.OH.COOK. \end{array}$$

Unter Antimonyl versteht man den einwerthigen Rest SbO.

Die Darstellung des Brechweinsteins geschieht durch Erhitzen von 4 Theilen Antimonoxyd, das arsenfrei sein muss, mit 5 Theilen reinem Weinstein und 50 Theilen Wasser. Er ist 1631 in Holland entdeckt worden. Eine richtige Analyse desselben lieferte aber erst Bergmann 1773. Er löst sich bei 15° in 14·5 Theilen, bei 100° in 2 Theile Wasser zu einer unangenehm schmeckenden Flüssigkeit. Er findet als Brechmittel Verwendung, und wird in grossen Massen in der Färberei gebraucht, in der erst seit 10 Jahren etwa ihm Concurrenz machende Verbindungen zur Anwendung kommen.

Da er giftig, ist nach der Pharmakopoë die grösste Einzelgabe 0·2, die grösste Tagesgabe 0·5 *g*.

Der Boraxweinstein (*Tartarus boraxatus*) ist 1728 zuerst dargestellt und seitdem arzneilich verwendet worden. Zu seiner Darstellung werden

nach der Pharmakopoë 2 Theile Borax in einer Porzellanschale in 15 Theilen Wasser gelöst, und dann 5 Theile mittelfein gepulverter Weinstein zugesetzt. Man lässt die Mischung bis zur Lösung des Weinsteins unter öfterem Umrühren im Dampfbade stehen. Die filtrirte Flüssigkeit wird in der Wärme zu einer zähen, nach dem Erkalten zerreiblichen Masse abgedampft, welche man in Bänder auszieht, völlig austrocknet und, noch warm, mittelfein pulvert. Es ist ein weisses, an der Luft zerfliessliches, amorphes Pulver. Eine sichere chemische Formel lässt sich für dasselbe nicht aufstellen.

Auch Eisenweinstein *(Tartarus martiatus)* wird für arzneiliche Zwecke dargestellt. Der reine Eisenweinstein wird so erhalten, dass man aus einer Lösung von Eisenoxydsulfat Eisenoxydhydrat ausfällt, dieses völlig auswäscht, und sodann in der fast theoretischen Menge von Weinstein bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur im Dunkeln löst. Die Lösung wird sodann bei der gleichen Temperatur zur Trockne gedampft. Streicht man die nur zu einem dicken Sirup eingedampfte Lösung auf Glasplatten und trocknet sie dann erst aus, so erhält man das Präparat in Lamellen, die eine grünlich schwarze Masse bilden, aber das Licht mit rothbrauner Farbe durchlassen. Die Lösung des Salzes ist rothbraun und schmeckt süsslich, aber kaum metallisch. Er soll sich in 5 Th. Wasser vollkommen klar lösen.

Die **Traubensäure** wurde 1822 von einem Weinsäurefabrikanten in den Vogesen zuerst bemerkt und hatte anfangs daher den Namen „Säure aus den Vogesen.“ Im Jahre 1830 fand Berzelius, dass sie mit der Weinsäure die gleiche Zusammensetzung habe, und er führte damals für Körper, die bei gleicher Zusammensetzung verschiedene Eigenschaften haben, den Begriff und die Bezeichnung der „Isomerie“ ein.

Wenn sie zufällig neben der gewöhnlichen Weinsäure im Traubensaft vorgekommen ist, kann sie aus den Mutterlaugen bei der Weinsäuredarstellung, aus Weinsteinen, die solchen Weinen entstammt, so gewonnen werden, dass man diese siedend mit Kreide sättigt, die Lösung mit Chlorcalcium ausfällt, das erhaltene Calciumsalz mit Schwefelsäure zerlegt, und die so erhaltene Lösung krystallisiren lässt. Da die Traubensäurekrystalle an der Luft verwittern, kann man sie von den glänzend bleibenden Weinsäurekrystallen durch Auslesen trennen. Am bequemsten kommt man so zu ihr, dass man Rechtsweinsäure mit 10 % Wasser auf 175° erhitzt, dabei geht diese völlig in Mesoweinsäure und Traubensäure über, die sich leicht durch Krystallisation trennen lassen.

Es ist eines der grossen Verdienste Pasteurs, die Zerlegung der Traubensäure in Rechts- und Linksweinsäure durchgeführt zu haben, weil dieses für die ganze theoretische Chemie jener Zeit von allergrösstem Interesse war, und eine der Grundlagen geworden ist, auf denen sich die Stereochemie entwickeln konnte. Er zeigte im Jahre 1848, dass, wenn man eine Lösung von traubensaurem Natrium mit Ammoniak sättigt, aus dieser Lösung von traubensaurem Natrium-Ammonium zwei Sorten Krystalle erhalten werden, bei deren einen die Flächen rechtshemiëdrisch ausgebildet sind, während bei den anderen die entsprechenden linkshemiëdrischen auftreten, so dass sie sich wie Bild und Spiegelbild verhalten. Scheidet man aus den durch mechanisches Auslesen getrennten Krystallen die Säuren wieder ab, so erhält man an Stelle der in Anwendung gebrachten inactiven Traubensäure jetzt Rechts- und Linksweinsäure. Aber nicht mit dieser einen Methode begnügte er sich, sondern er führte die Zerlegung auch durch Krystallisation der Cinchonin- und Chinicinsalze durch, bei welcher im ersten Falle das linksweinsaure Cinchonin, im zweiten das rechtsweinsaure Chinicin zuerst auskrystallisirte. Und schliesslich brachte er im Jahre 1860 in eine mit etwas anorganischen Salzen versetzte Lösung von traubensaurem Ammoniak Sporen von Penicillium glaucum, welche hierdurch einen Nährboden für diesen abgab, worauf der Pilz die

Rechtsweinsäure für sich verbrauchte, und schliesslich linksweinsaures Ammoniak in Lösung blieb. Die drei angeführten Methoden sind, mit einigen Modificationen, die bis heute üblichen, um „racemische" Verbindungen in die rechts- und linksdrehende Configuration, die sie zusammensetzten, zu zerlegen.

Das Verhalten der Traubensäure in chemischer Beziehung ähnelt sehr dem der Rechtsweinsäure, auch hinsichtlich der Beschaffenheit ihrer Salze. Jedoch entsteht auf Zugabe von Chlorcalcium- oder Gypslösung zu einer wässrigen Traubensäurelösung eine Fällung von traubensaurem Calcium, welche sich in Essigsäure und Salmiaklösung nicht löst, während die Weinsäure auf diesem Wege ihr Calciumsalz nicht liefert, und letzteres in den genannten Solventien löslich ist.

Saures traubensaures Kalium bildet Krystalle, die sich bei 19° in 180 Th. Wasser lösen, während das neutrale Salz, welches 2 Mol. Krystallwasser einschliesst, leicht löslich ist.

Die **Linksweinsäure** gleicht völlig der Rechtsweinsäure, Schmelzpunct und Löslichkeit sind die gleichen. Nur die hemiëdrisch ausgebildeten Krystallflächen sind bei ihr und ihren Salzen die Spiegelbilder der Rechtsweinsäure und ihrer Verbindungen. Auch beim Erhitzen und gegenüber Agentien verhalten sich beide gleich, und auch fast alle ihre Salze sind von gleicher Löslichkeit und zeigen den etwaigen gleichen Krystallwassergehalt. Eine Ausnahme in der Beziehung machen nur einige Alkaloïdsalze (siehe auch oben), die verschiedene Löslichkeit, verschiedene Krystallform und verschiedenen Krystallwassergehalt zeigen.

Die **Mesoweinsäure**, inactive Weinsäure, krystallisirt mit einem Molekül Krystallwasser $C_4H_6O_6 + H_2O$ und wird am besten durch Erhitzen von weinsaurem Cinchonin auf 170° erhalten. Das im Wasser gelöste Product gibt auf Zusatz von Chlorcalcium sofort einen Niederschlag von traubensaurem Calcium, und aus dem Filtrat von diesem scheidet sich allmählig das mesoweinsaure Calcium ab. Auch bei 2 Tage langem Erhitzen von je 30 *g* Traubensäure oder Weinsäure mit 4 *ccm* Wasser im Einschlussrohr auf 165° bildet sie sich. Sie bildet Tafeln, die sich in 0.8 Th. Wasser von 15° lösen, und wasserfrei bei 140° schmelzen. Ihr saures Kaliumsalz ist leicht im Wasser löslich. Sie ist also optisch inactiv, und nicht in active Componenten zerlegbar. Ihr Calciumsalz krystallisirt mit 3 Molecülen Wasser $C_4H_4O_6Ca + 3H_2O$, wird also nicht durch Gypslösung niedergeschlagen, löst sich aber, wenn es sich einmal abgeschieden hat, erst wieder in 600 Th. siedendem Wasser. Auch der Krystallwassergehalt des Silber- und Bleisalzes weicht von dem der rechts- resp. linksweinsauren Salze ab.

Die höheren Homologen der Weinsäure sind bisher nicht gerade zahlreich dargestellt. Ein allgemeiner Weg, um zu ihnen zu kommen, besteht darin, dass man die Homologen der Bernsteinsäure zweifach bromirt, und sodann die Bromatome durch Hydroxyl ersetzt.

So ist z. B. die Dioxyglutarsäure $C_5H_8O_6$ erhalten worden, von der noch 4 Isomere bekannt sind. Die Summenformel $C_6H_{10}O_6$ kommt also allen Dimethylweinsäuren zu, von denen bisher sieben dargestellt, die aber zum Theil noch sehr wenig untersucht sind. Das höchstbekannte Homologe ist die Lithobilinsäure $C_{30}H_{58}O_6$, die in orientalischen Bezoarsteinen neben Lithofellinsäure vorkommt.

An die bisher besprochenen Oxysäuren sei noch die Monooxysäure der normalen Tricarbonsäure, der Tricarballylsäure, gereiht. Dies ist die Citronensäure; zugleich wollen wir die Synthese der ersteren als Vorstufe der letzteren angeben:

$$\begin{array}{lcll} CH_2.Br & & CH_2.COOH & CH_2.COOH \\ | & & | & | \\ CH.Br & \text{liefert} & CH.COOH & C.OH.COOH \\ | & & | & | \\ CH_2.Br & & CH_2.COOH & CH_2.COOH \\ & & & \text{Citronensäure} \\ \text{Tribromallyl} & & \text{Tricarballylsäure} & \text{(Oxytricarballylsäure).} \end{array}$$

Die Synthese der Citronensäure selbst ist in der Art ausgeführt worden, dass Dichloraceton durch Anlagerung von Blausäure und Verseifen der Cyangruppe in Dichloracetonsäure verwandelt wurde. Der Ersatz der beiden Chloratome dieser Säure sodann wiederum durch Cyan und deren nochmaliges Verseifen lieferte Citronensäure:

$$\begin{array}{lclclcl} CH_2.Cl & & CH_2.Cl & & CH_2.CN & & CH_2.COOH \\ | & & | & & | & & | \\ CO & \text{liefert} & C.OH.COOH & \text{liefert} & C.OH.COOH & \text{liefert} & C.OH.COOH \\ | & & | & & | & & | \\ CH_2Cl & & CH_2Cl & & CH_2CN & & CH_2.COOH \\ \text{Dichloraceton} & & \text{Dichloracetonsäure} & & \text{Dicyanacetonsäure} & & \text{Citronensäure.} \end{array}$$

Die **Citronensäure**, *Acidum citricum*, $C_6H_8O_7 + H_2O$, ist von SCHEELE 1784 entdeckt worden. Sie findet sich in einer grossen Menge von Pflanzensäften, so in den Citronen, Johannisbeeren, Stachelbeeren und neben Aepfelsäure scheint sie spurenweise in fast allen Pflanzensäften vorzukommen. Fast frei von sauren Begleitern findet sie sich in den Früchten der Citrusarten, Preissel- und Moosbeeren.

Die Säure wird im Grossen nur aus dem Safte der Citronen dargestellt, den Sicilien und auch die übrigen italienischen Staaten sowie Jamaica liefern. Der Saft pflegt 6—7 % Citronensäure zu enthalten. Zu ihrer Darstellung neutralisirt man ihn mit Kalk, und wäscht das niedergefallene citronensaure Calcium möglichst vollständig aus. Dieses wird sodann durch Schwefelsäure zersetzt, von der man einen geringen Ueberschuss anwendet, da sich sonst leicht saures citronensaures Calcium bildet, das die merkwürdige Eigenschaft hat, die nachherige Krystallisation der Citronensäure zu verhindern. Nach dem Eindampfen der Flüssigkeit krystallisirt die Säure aus, die durch Umkrystallisiren gereinigt wird.

Die Citronensäure krystallisirt in Prismen, die einen sehr sauren, aber nicht unangenehmen Geschmack haben. In Wasser äusserst leicht löslich, löst sie sich schwer in Alkohol, kaum in Aether. Sie krystallisirt mit einem Molekül Krystallwasser, das sie bei 100° verliert, worauf sie bei 153° schmilzt. Da sie dreibasisch ist, bildet sie 3 Reihen von Salzen (citronensaure Salze oder Citrate) und Estern. Langsam erhitzt, geht sie unter Wasserverlust in Aconitsäure über:

$$\begin{array}{lcll} CH_2.COOH & & CH.COOH & \\ | & & \| & \\ C.OH.COOH & = & C.COOH & + H_2O. \\ | & & | & \\ CH_2.COOH & & CH_2.COOH & \\ \text{Citronensäure} & & \text{Aconitsäure.} & \end{array}$$

Bei weiterem Erhitzen spaltet die Aconitsäure die Elemente der Kohlensäure und des Wassers ab, und liefert ein Gemisch dreier isomerer Säuren, der Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure, die im gleichen Verhältniss zu einander stehen, wie die Fumar- und Maleïnsäure.

Wasserfreie Citronensäure wird durch concentrirte Schwefelsäure in anderer Richtung zersetzt, wie die Technik herausfand, nachdem diese für den Ester der sich hierbei bildenden Acetondicarbonsäure (Deutsches Reichs-Patent 32245) Verwendung hatte. Sie zerfällt dabei in diese Säure, Kohlenoxyd und Wasser:

$$\begin{array}{ccccccc} CH_2 . COOH & & CH_2 . COOH & & & & \\ | & & | & & & & \\ C . OH . COOH & = & CO & + & CO & + & H_2O. \\ | & & | & & & & \\ CH_2 . COOH & & CH_2 . COOH & & & & \\ \text{Citronensäure} & & \text{Acetondicarbonsäure} & & \text{Kohlenoxyd} & & \text{Wasser.} \end{array}$$

Die Citronensäure ist, da sie kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, optisch inactiv. Citronensaurer Kalk zerfällt durch Gährung und Fäulnis in buttersauren und essigsauren Kalk, wobei Kohlensäure und Wasserstoffgas entweichen. Manche citronensaure Salze zeigen eigenthümliche Eigenschaften, so ist citronensaures Calcium (Calciumcitrat) $Ca_3(C_6H_5O_7)_2$ in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser aber unlöslich, so dass seine kaltgesättigte Lösung beim Kochen das Calciumcitrat wieder abscheidet und sich trübt, welches Verhalten auch zur Erkennung der Citronensäure dient; ferner wird citronensaures Eisen nicht durch Kalilauge gefällt, und eine Lösung von citronensaurem Ammoniak löst den wasserunlöslichen phosphorsauren Kalk, die sogenannte zurückgegangene Phosphorsäure der künstlichen Düngemittel. Die Menge von ihm spielt in der Analyse der Superphosphate und Thomasphosphatmehle eine grosse Rolle, indem sie von den Landwirthen unter dem Namen citratlösliche Phosphorsäure nach einer bestimmten Skala im Verhältnis zum wasserlöslichen Kalkphosphat mitbezahlt wird.

Die grösste Menge der Citronensäure wird in der Kattundruckerei verwendet. Sodann findet sie ihres angenehmen Geschmacks halber vielfach Verwendung als Zusatz zu Getränken und als Ersatz des Citronensaftes in den Speisen, theilweise auch als Ersatz des Essigs für Leute, die dessen Geruch nicht lieben. In der Medicin finden sie und und ihre Salze Verwendung.

Prüfung. Nach Vorschrift der Pharmacopoe soll die wässrige Lösung der Citronensäure (1 : 10) weder durch Baryumnitrat noch durch Ammoniumoxalatlösung, noch auch, mit Ammoniakflüssigkeit bis zur schwach sauren Reaction abgestumpft, durch Schwefelwasserstoffwasser verändert werden. 0.5 *g* der Säure, bei Luftzutritt erhitzt, dürfen einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen.

Officinelle Präparate sind: Ferrum citricum oxydatum, Eisencitrat, Ferricitrat $Fe(C_6H_5O_7) + 3 H_2O$. Man löst zur Darstellung das Eisenoxydhydrat, welches man durch Ausfällen und nachheriges Auswaschen von 25 Th. Eisenchloridlösung mittelst Ammoniak erhalten hat, in 9 Th. Citronensäure, die in 35 Th. Wasser gelöst sind, wobei man bei 50° bis zur fast völligen Lösung stehen lässt. Das Filtrat dieser Lösnng wird, nachdem es bei dieser Temperatur bis zur Sirupsdicke eingedampft ist, auf Glasplatten gestrichen und vollends getrocknet. Es ist vor Licht geschützt aufzubewahren (Vergl. S. 343 Eisenpräparate).

Magnesium citricum effervescens (Brausemagnesia) $Mg_3(C_6H_5O_7)_2 + 14 H_2O$: 5 Th. Magnesiumcarbonat und 15 Th. Citronensäure werden mit 2 Th. Wasser gemischt und bei höchstens 30° getrocknet. Der Rückstand wird in ein mittelfeines Pulver verwandelt und darauf mit 17 Th. Natriumbicarbonat 8 Th. Citronensäure und 4 Th. Zucker in mittelfeinem Zustande gemischt. Hierauf verwandelt man das Gemenge, unter tropfenweisem Zusatz von Weingeist, durch sanftes Reiben in eine grobkrümelige Masse, welche bei gelinder Wärme getrocknet, durch Absieben gekörnt wird.

Nicht unerwähnt wollen wir lassen, dass auch eine Isocitronensäure synthetisch auf sehr complicirtem Wege in Form ihrer Salze dargestellt worden ist. Versucht man sie aus diesen abzuscheiden, so verliert sie leicht einmal die Elemente des Wassers und geht in ihr „Lacton“ über:

$$\begin{array}{ccc} CH{<}^{OH}_{COOH} & & CH{<}^{O\neg}_{COO} \\ | & & | \\ CH . COOH & \text{und} & CH . COOH \\ | & & | \\ CH_2 . COOH & & CH_2 . COOH \\ \text{Isocitronensäure} & & \text{Lacton der Isocitronensäure.} \end{array}$$

Höhere Homologe der Citronensäure sind bisher wenig untersucht.

LASSAR-COHN.

Oxydation und Spaltung im thierischen Organismus. Die allgemeinste aller Lebenserscheinungen und die Quelle aller übrigen ist die fortwährende Umwandlung von Spannkraft in lebendige Kraft. Indem nämlich grosse Molecüle in immer kleinere zerfallen, tritt die chemische Anziehungskraft, welche vorher diese Bruchstücke zu den grösseren Complexen zusammenfügte, jetzt aus ihrem latenten Zustande unter den verschiedensten Formen der lebendigen Energie (Wärme, Licht, Elektricität, mechanische Arbeit) in die Erscheinung. Diese Zertrümmerung der lebendigen Materie erfolgt unter zweierlei verschiedenen Formen. Die entstandenen Bruchstücke enthalten in Summa entweder mehr Sauerstoff als der ursprüngliche Complex oder nicht. In letzterem Falle spricht man von Spaltung schlechtweg, in ersterem, da offenbar ein Verbrauch von Sauerstoff stattgefunden hat, von Oxydation. Freilich können auch bei der Spaltung Producte entstehen, die mehr Sauerstoff enthalten als das Ausgangsmaterial. Dies ist z. B. bei der alkoholischen Gährung der Fall. Denn die dabei entstehende Kohlensäure ist allerdings viel sauerstoffreicher als der Zucker, aus dem sie durch die spaltende Wirkung der Hefezellen gebildet wurde. Dagegen ist der Sauerstoff sämmtlicher bei diesem Vorgang entstehender Producte zusammen, nämlich der Kohlensäure und des Alkohol ebenso gross wie im Zucker. Der Vorgang wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$C_6H_{12}O_6 = 2CO_2 + 2C_2H_6O.$$

Es hat also kein Verbrauch von Sauerstoff stattgefunden. Zur sicheren Entscheidung aber, ob bei einer Spaltung Sauerstoff verbraucht wurde oder nicht, d. h. ob es sich um Oxydation oder um Spaltung schlechtweg handelt, muss man alle dabei entstehenden Producte in der Hand haben, um die Summe der Sauerstoffmengen der einzelnen Glieder mit der Quantität desselben in dem ursprünglichen Material vergleichen zu können. Wo dies im einzelnen Falle nicht möglich ist, muss es dahingestellt bleiben, ob es sich um Oxydation oder Spaltung handelt. Aber auch ohne dies im Einzelnen entscheiden zu brauchen, ergibt sich die principielle Bedeutung der Oxydation für alle Lebenserscheinungen aus dem Umstande, dass auf die Dauer kein Organismus den Sauerstoff entbehren kann, ohne seine Functionen einstellen zu müssen. Dagegen ist durch specielle Versuche von Pflüger an Fröschen sichergestellt, dass für einen kurzen Zeitraum einem Thier alle Zufuhr von Sauerstoff abgeschnitten werden kann, ohne dass die Lebensthätigkeiten still stehen.

Bei den höher entwickelten Pflanzen werden die Erscheinungen der Oxydation und Spaltung durch eine ihnen zukommende Function bis zur Unkenntlichkeit verdeckt. Sie besitzen nämlich die Fähigkeit, die Endproducte des Zerfalls der lebendigen Materie, Kohlensäure, Wasser und Ammoniak wieder zu den complicirteren Substanzen zusammenfügen, mit deren chemischen Spannkräften die Organismen die Ausgaben an lebendiger Kraft bestreiten. Diese Leistung ist natürlich nur unter Verbrauch von lebendiger Energie denkbar. Dementsprechend verbrauchen die Pflanzen im Gegensatz zu den Thieren mehr Wärme als sie produciren. Im Besonderen wird in den grünen Blättern durch die merkwürdige, ohne Analogie dastehende Function des Chlorophylls die lebendige Energie der Sonnenstrahlen zur Spaltung der Kohlensäure der Atmosphäre verwandt und in die potentielle Energie des freien Sauerstoffs einerseits und des gleichzeitig gebildeten Kohlenhydrates andererseits aufgespeichert. Der Vorgang wird durch folgende Gleichung charakterisirt:

$$n(CH_2O_3) + \underset{\text{der Sonnenstrahlen}}{\text{lebendige Energie}} = \underset{\text{Kohlehydrat}}{(CH_2O)n} + O_n.$$

Diese Spaltung ist wesentlich verschieden von der oben als allgemeine Function

der lebendigen Materie bezeichneten, denn sie verbraucht lebendige Energie statt zu erzeugen und setzt Sauerstoff in Freiheit statt ihn, soweit er überhaupt in Betracht kommt, zu binden. Sie vollbringt Reduction und Synthese. Und nicht nur in den grünen Blättern, sondern auch an anderen Orten des Pflanzenleibes findet derartiges statt, indem mit der Reduction von Salpetersäure und salpetriger Säure, zu der es der Mitwirkung des Chlorophylls nicht bedarf, zu Ammoniak, die Thätigkeit beginnt, durch welche die Anfangsglieder der stickstoffhaltigen Materie erzeugt werden. Die letztere Fähigkeit kommt allen Pflanzen ohne Unterschied zu, während die Reduction der Kohlensäure lediglich den chlorophyllhaltigen reservirt ist. Auch in diesen findet sie nur bei Beleuchtung statt, während sie im Dunklen sistirt. Es wird dann nur Sauerstoff verbraucht und nicht entwickelt, Kohlensäure in die Atmosphäre ausgeschieden und nicht daraus absorbirt. Selbst die grünen Pflanzen verhalten sich dann wie die Thiere.

Der thierische Organismus ist, auch in dem beschränkten Umfange wie die Pilze, die zwar auch der Hauptsache nach auf die von anderen gebildeten organischen Stoffe angewiesen sind, aber Salpetersäure und salpetrige Säure zu reduciren vermögen, im Allgemeinen zu Reduction und Synthese nicht befähigt. Gleichwohl werden Synthesen, freilich immer ohne gleichzeitige Reduction, auch von den höchst organisirten Thieren ausgeführt. Dabei handelt es sich aber niemals um den Aufbau complicirt gebauter Körper aus so einfachen Anfangsgliedern wie Kohlensäure, Ammoniak, Salpetersäure, Stickstoff und Wasser, sondern nur um Zusammenfügung grosser Molecüle aus kleineren, die den Pflanzen unmittelbar entlehnt oder aus solchen durch die spaltende Thätigkeit der Thiere gebildet sind. So vermögen die Thiere durch Verknüpfung von Eiweiss, Nucleïnbasen und Phosphorsäure Nucleïne zu erzeugen. Denn nach der interessanten Entdeckung von MIESCHER nehmen bei den Rheinlachsen in einem kurzen Zeitraum von einigen Monaten, während welcher sie keine Nahrung verzehren, die nucleïnreichen Geschlechtsdrüsen zum grössten Theil auf Kosten der Muskel, welche bekanntlich sehr arm an Nucleïn, aber sehr reich an Nucleïnbasen und Phosphorsäure sind, bis zur Laichzeit in enormer Weise an Masse zu. Eine Synthese, die ausschliesslich von thierischen Zellen ausgeführt wird, ist die Bildung von Blutfarbstoff, die sich nirgends in den Pflanzen findet. Ebenso scheint die Wiedererzeugung des Eiweissmolecüles aus seinen durch die Einwirkung von Verdauungsfermenten entstandenen ersten Spaltungsproducten, den Albumosen und Peptonen, zwar nicht ausschliesslich, da die sogenannten fleischfressenden Pflanzen offenbar ebenfalls dazu befähigt sind, aber doch ganz besonders ein Attribut animaler Lebensthätigkeit zu sein. Diesen Synthesen, welche von principieller Bedeutung für den thierischen Haushalt sind, schliessen sich eine Reihe anderer an, welche mehr als Ausfluss einer Schutzwehr gegen bestimmte Stoffe zu betrachten sind, die unbrauchbar oder schädlich für den thierischen Organismus, und der vollständigen Oxydation durch denselben entweder gar nicht oder nur schwer zugänglich, möglichst rasch aus dem Bereiche desselben entfernt werden sollen. Hierher gehört vor allen die erste, 1824 von WÖHLER entdeckte thierische Synthese, nämlich die Bildung von Hippursäure. Es zeigte sich, dass Hunde eingegebene Benzoësäure mit Glycocoll gepaart als Hippursäure ausscheiden. Die folgende Gleichung veranschaulicht diesen Vorgang:

$$\underset{\text{Benzoësäure}}{C_6H_5COOH} + \underset{\text{Glycocoll}}{NH_2.CH_2COOH} = \underset{\text{Hippursäure.}}{C_6H_5CO.NH.CH_2.COOH} + H_2O.$$

Dieser Synthese analog verlaufen eine Reihe anderer: die Bildung der Aetherschwefelsäuren, der gepaarten Glycuronsäuren etc. In den meisten derselben handelt es sich um zwei Componenten, deren einer ein Körper mit ringförmiger Kohlenstoffbindung ist.

Niemals nehmen die synthetischen Vorgänge im thierischen Organismus einen solchen Umfang an, dass die allgemeinen Lebensäusserungen, die in Oxydations- und Spaltungsprozessen bestehen, wie bei den chlorophyllhaltigen Pflanzen in der Erscheinung zurückgedrängt werden. Da nun die Zellen, um ihre Oxydationen auszuführen, nur den Sauerstoff der Atmosphäre zur Verfügung haben, der sich, wie die Erfahrung lehrt, gegen die Substanz der todten Zelle und ihre Spaltungsprodukte völlig indifferent verhält, während so schwer oxydable Stoffe wie Eiweiss, Fett, Kohlehydrate in der lebenden mit Leichtigkeit verbrannt werden, so muss entweder die Organisation derselben von derjenigen ihrer Leiche wesentlich verschieden sein oder Bedingungen in ihr obwalten, wodurch der sogenannte neutrale Sauerstoff in seine Atome gespalten und auf diese Weise zu den stärksten Oxydationen befähigt, d. h. aktiv gemacht wird. Natürlich könnte auch beides zugleich stattfinden. Pflüger stellt sich vor, dass das Protoplasma der lebenden Zellen eine grössere Labilität in seinem molecularen Gefüge zeige, als das der todten. Dadurch werde seine leichte Zersetzlichkeit plausibel, die sich in der fortwährenden Abspaltung von Kohlensäure darthut. Diese selbst ist unabhängig von der Sauerstoffzufuhr, da specielle Versuche mit Fröschen, die bestimmte Zeit in sauerstofffreier Atmosphäre gehalten wurden, ergaben, dass ihre Kohlesäureproduktion desshalb nicht aufhörte. Zu gleicher Zeit mit Kohlensäure dürfte Wasser abgespalten werden. Auf diese Weise hinterbliebe ein sauerstoffarmer Rest, der mit seinen freien Affinitäten sich begierig des neutralen Sauerstoffs bemächtigt, indem er sich sowohl selbst oxydirt als auch diesen in seine Atome spaltet und dadurch secundäre Oxydationen veranlasst. Die Verschiedenheit des im functionirenden Protoplasma thätigen „lebendigen" Eiweisses würde auch die Differenz seiner Oxydationsprodukte von denen des Eiweisses der Chemiker, das Pflüger als todtes Eiweiss bezeichnet, erklären. Denn aus diesem kann nicht Harnsäure und Harnstoff durch Oxydation erhalten werden, durch welche sie im lebenden Protoplasma aus Eiweiss entstehen.

Hoppe-Seyler hat die Erscheinungen der Oxydation im lebenden Protoplasma in Analogie mit denjenigen der Fäulnis gestellt. Durch diese entstehen aus organischen Stoffen die mannigfaltigsten Produkte. Stets kommt es aber dabei zur Bildung von Kohlensäure oder Carboxylverbindung und zur Entwicklung von Wasserstoff oder zum Auftreten einer dementsprechenden Reduction gleichzeitig gebildeter Stoffe. So entsteht aus ameisensaurem Kalk saurer kohlensaurer Kalk und Wasserstoff, nach der Gleichung:

$$(CO_2H)_2Ca + 2\,H_2O = (CO_3H)_2Ca + 2\,H_2;$$

essigsaurer Kalk wird zerlegt in sauren kohlensauren Kalk und indem der zugleich sich bildende Wasserstoff sich mit dem Methyl verbindet, entsteht Sumpfgas:

$$(CH_3 - COO)_2Ca + 2\,H_2O = (HCO_3)_2Ca + 2\,CH_4.$$

Die Reductionen, welche bei Fäulnisprocessen stattfinden, sind aber nicht diesen eigenthümlich, sondern secundär durch den dabei frei werdenden Wasserstoff bewirkte Erscheinungen. Sie finden daher auch gar nicht statt, wenn hinreichend Sauerstoff vorhanden ist. Denn dann wird dieser von dem Wasserstoff in statu nascendi in Beschlag genommen und in seine Atome gespalten. Infolge dessen kommt es jetzt zu secundären Oxydationen, und als Endprodukte der Fäulnis bei Anwesenheit von Sauerstoff werden Kohlensäure, Wasser und Ammoniak gebildet. Hoppe-Seyler glaubt, dass die grossartigen Oxydationen, die im thierischen Organismus verlaufen, auf dieselbe Weise zu Stande kommen.

Bei den Fäulnisprocessen handelt es sich, wie obige Gleichungen zeigen, um die gleichzeitige Spaltung von Wasser. Man bezeichnet einen solchen

Vorgang als hydrolytische Spaltung. Derselbe tritt auch bei der Oxydation leicht oxydabler Stoffe z. B. Benzaldehyd ein. Schüttelt man eine wässrige Lösung von Benzaldehyd mit Luft, so wird er zu Benzoësäure verwandelt, während in derselben Lösung anwesende Substanzen ebenfalls oxydirt werden. Man kann sich diese Reaction nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5 . CHO} + H_2O = \underset{\text{Benzoësäure}}{C_6H_5COOH} + 2H$$

so vorstellen, dass der dabei freiwerdende Wasserstoff die secundären Oxydationen veranlasst. NASSE ist der Meinung, dass in analoger Weise eine grosse Anzahl von Oxydationen im Thierkörper verlaufen.

Die hydrolytische Spaltung ist nicht nur, wenigstens nach den Theorien von HOPPE-SEYLER und NASSE eine Ursache oder doch Begleiterscheinung der thierischen Oxydationen, sondern auch die specielle Form aller durch Organismen ausgeführten Spaltungen. So wird Eiweiss unter Aufnahme von Wasser in kleinere Bruchstücke zersprengt, den Albumosen und Peptonen. In gleicher Weise wird die Stärke in Dextrin und Zucker übergeführt, und werden die Fette in Glycerin und Fettsäuren zerlegt. Alle diese hydrolytischen Spaltungen können auch künstlich durch Anwendung gespannter Wasserdämpfe ausgeführt werden. Sie werden sehr häufig nicht, wie die Oxydationen von dem Protoplasma als Ganzes ausgeführt, sondern von bestimmten Atomgruppen in denselben aus, welche von der lebenden Zelle entweder freiwillig ausgeschieden werden, oder ihr nach dem Tode mit Extractionsmitteln entzogen werden können. So secerniren alle Verdauungsdrüsen derartige Stoffe, welche man als Enzyme oder ungeformte Fermente bezeichnet hat. Man kann dieselben aus den betreffenden Organen mit Wasser oder Glycerin extrahiren, ohne dass dadurch ihre Wirksamkeit wesentlich beeinträchtigt würde. Alle Enzyme sind in Wasser löslich und werden durch Alkohol gefällt. Es scheint bisher nicht gelungen zu sein, eines in völlig reinem Zustande darzustellen. Jedenfalls sind sie alle stickstoffhaltig und stehen zu den Eiweisskörpern in verwandtschaftlicher Beziehung. Im Gegensatz zu den Spaltungen, welche diese Fermente auch losgelöst vom lebenden Protoplasma ausführen, gibt es andere, die nur von diesem selbst bewirkt werden können. Soweit es sich dabei um einzellige Organismen handelt spricht man von geformten Fermenten, während man die zu einem Zellenstaat vereinigten Elementarorganismen höherer entwickelter Thiere, welche sicherlich auch zu solchen Leistungen befähigt sind, nicht unter diesen Begriff fasst. Ein klares Beispiel einer solchen Spaltung ist die alkoholische Gährung. Diese wird von den Hefezellen bewirkt, aber nur solange sie leben. Man ist nicht im Stande aus ihnen ein Enzym zu isoliren, welches dieselbe Wirkung hätte. Dagegen enthalten sie ein Ferment, das man ihnen nach ihrem Tode mit Wasser entziehen kann und welches den Rohrzucker unter Wasseraufnahme in Dextrose und Lävulose spaltet, nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Rohrzucker}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{Dextrose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Lävulose.}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Die Hefezelle ist also ein geformtes Ferment, das einen ganz anderen Spaltungsprocess auszuführen im Stande ist als ein in ihr enthaltenes ungeformtes Ferment.

Eine Sonderstellung nimmt ein von JAQUET in verschiedenen thierischen Geweben und Flüssigkeiten entdecktes Ferment ein, das leicht gewisse Stoffe wie Benzylalkohol und Salicylaldehyd oxydiren kann. Denn im Allgemeinen sind die in den Organismen stattfindenden Oxydationen an die Integrität des lebenden Protoplasmas geknüpft.

E. VAHLEN.

Oxyfettsäuren. Die Oxyfettsäuren sind diejenige Classe von Säuren, in denen neben der Carboxylgruppe eine Hydroxylgruppe vorhanden ist; ihre allgemeine Formel ist daher $C_nH_{2n}O_3$, also um ein Sauerstoffatom reicher als die der normalen Fettsäuren. Da die Hydroxylgruppe Körpern die Eigenschaft eines Alkohols ertheilt, sind sie also zugleich auch Alkohole, und manche nennen sie deshalb auch Alkoholsäuren.

Indem nun bekanntlich primäre Alkoholgruppen zur Carboxylgruppe oxydirt werden können (siehe im Artikel Alkohol), ist, wenn man die Verhältnisse in dieser Art auffasst, die Darstellung der einfachsten Oxysäure die, dass man im einfachsten Doppelalkohol die eine Alkoholgruppe oxydirt. Der einfachste Doppelalkohol ist das Glycol, und er liefert bei passender Oxydation die Glycolsäure:

$$\underset{\text{Glycol}}{\begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix}} + O_2 = \underset{\text{Glycolsäure.}}{\begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ COOH \end{matrix}} + H_2O.$$

Schreiben wir die Formel der Glycolsäure $CH_2.OH.COOH$, so sehen wir, dass wir sie eben so gut auch als Oxyessigsäure bezeichnen können. Und von den Fettsäuren ausgehend, lässt sich die Darstellung der zugehörigen Oxysäuren meist weit leichter bewerkstelligen als auf dem angegebenen Wege. Man chlorirt sie etwa zu diesem Zweck, und ersetzt durch Kochen mit feuchtem Silberoxyd das Chloratom durch Hydroxyl, ja bei den einfacheren Fettsäuren genügt schon anhaltendes Kochen mit viel Wasser, um ihr Chlorderivat in Oxyfettsäure und Salzsäure überzuführen:

$$\underset{\text{Chloressigsäure}}{CH_2Cl.COOH} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Oxyessigsäure}}{CH_2.OH.COOH} + \underset{\text{Salzsäure.}}{HCl}$$

Eine ganz allgemeine Methode ihrer Darstellung ist auch die Behandlung der betreffenden Amidosäure mit salpetriger Säure. Diese Methode kommt natürlich hauptsächlich dann in Betracht, wenn die Amidosäure leichter als die Oxysäure zugänglich ist (siehe Oxalsäurereihe die Darstellung der Glutarsäure aus Glutaminsäure):

$$\underset{\substack{\text{Amidoessigsäure}\\\text{Glycocoll}}}{CH_2.NH_2.COOH} + \underset{\substack{\text{salpetriger}\\\text{Säure}}}{HNO_2} = \underset{\text{Oxyessigsäure}}{CH_2.OH.COOH} + \underset{\text{Stickstoff}}{N_2} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

Eine weitere allgemeine Methode ist die der Anlagerung von Blausäure an Aldehyde oder Ketone, und darauffolgende Ueberführung der Cyan- in die Carboxylgruppe:

$$\underset{\text{Aldehyd}}{CH_3.COH} + \underset{\text{Blausäure}}{HCN} = CH_3.C{<}^{CN}_{H.OH} \text{ und}$$

$$CH_3.C{<}^{CN}_{H.OH} + 2H_2O = \underset{\text{Milchsäure}}{CH_3.CH.OH.COOH} + \underset{\text{Ammoniak.}}{NH_3}.$$

$$\underset{\text{Aceton}}{CH_3.CO.CH_3} + \underset{\text{Blausäure}}{HCN} = CH_3.C\begin{matrix} / OH \\ - CH_3 \\ \backslash CN \end{matrix} \text{ und}$$

$$CH_3.C\begin{matrix} / OH \\ - CH_3 \\ \backslash CN \end{matrix} + 2H_2O = \underset{\text{Oxybuttersäure}}{CH_3{-}C\begin{matrix} / OH \\ - CH_3 \\ \backslash COOH \end{matrix}} + \underset{\text{Ammoniak.}}{NH_3}$$

Auf sonstige Methoden zur Gewinnung von Oxysäuren, die meist complicirter sind, können wir hier nicht eingehen.

Die **Glycolsäure** (Oxyessigsäure) $CH_2.OH.COOH$ wird am bequemsten nach der ersten der allgemeinen Methoden dargestellt. Ihre Krystalle

schmelzen bei 79°. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Durch Oxydationsmittel geht sie in Oxalsäure über, wird aber meist gleich weiter zu Kohlensäure und Wasser verbrannt. Mit Hilfe von Reductionsmitteln vermag man sie in Essigsäure überzuführen. Sie ist eine sehr starke Säure, und der Wasserstoff der Hydroxylgruppe ist ebenfalls durch Alkalien ersetzbar, doch sind die so erhaltenen Dialkaliglycolate sehr zersetzlich. Bei längerem Erhitzen verliert die Glycolsäure einmal die Elemente des Wassers und geht in ein Anhydrid, wohl von der Formel $O{<}\begin{array}{l}CH_2.COOH\\ CO.CH_2.OH\end{array}$ über, erhitzt man sie bis auf 280°, so liefert sie das Glycolid $C_2H_2O_2$, dem die aufgelöste Formel $\begin{array}{l}CH_2\\ \mid\\ CO\end{array}\!\!{>}O$ zukommt. Durch wässriges Ammoniak geht dies letztere in Glycolsäureamid $CH_2.OH.CO.NH_2$ über, welches metamer mit der Amidoessigsäure, dem Glycocoll ist.

Die nächsten Homologen der Oxyessigsäure sind die Oxypropionsäuren. Diese heissen für gewöhnlich Milchsäuren und existiren in 4 Modificationen. Zwei von ihnen sind structurverschieden, nämlich:

$$\begin{array}{c}CH_3\\ \mid\\ H{-}C{-}OH\\ \mid\\ COOH\end{array}\qquad \text{und} \qquad \begin{array}{c}CH_2.OH\\ \mid\\ CH_2\\ \mid\\ COOH\end{array}$$

α-Oxypropionsäure Aethylidenmilchsäure — β-Oxypropionsäure Aethylenmilchsäure.

Wie aus der Formel der Aethylidenmilchsäure *) zu ersehen, ist ein Kohlenstoffatom in ihr „asymmetrisch“, d. h. an diesem Kohlenstoffatom sitzen vier verschiedene Atome oder Atomcomplexe. In solchem Falle ist die Möglichkeit der Beeinflussung der Polarisationsebene des Lichtes durch die Substanz gegeben, solche Verbindungen können in zwei optisch entgegengesetzt d. h. diese Ebene gleich weit nach rechts wie nach links drehenden Formen existiren, und so kennt man als dritte und vierte Modification der Milchsäure, die Rechts- und die Linksmilchsäure.

Da in der Aethylenmilchsäure kein asymmetrisches Kohlenstoffatom vorhanden ist, ist sie optisch inactiv, und kann auch nicht in optisch active Componenten zerlegt werden.

Die **Aethylidenmilchsäure** (Gährungsmilchsäure) ist im Jahre 1780 von Scheele in der sauren Milch entdeckt worden. Bis dahin hatte man deren Sauerwerden der Bildung von Essigsäure zugeschrieben. Sie wird für gewöhnlich schlechtweg als Milchsäure bezeichnet. Sie bildet sich, wie es scheint, leicht bei der Zersetzung von Kohlehydraten wie Zucker und Stärke, theils in Folge einer eigenthümlichen Gährung, theils in Folge von Fäulnis. So findet man sie bei der Milchsäuregährung von Milchzucker, Rohrzucker, Traubenzucker, und trifft sie deshalb zu Zeiten im Mageninhalt, ebensogut findet man sie aber auch in der Lohbrühe, in sauren Gurken u. s. w. Ihre Darstellung erfolgt am besten durch absichtliches Vergähren von Rohrzucker. Da die Milchsäuregährung aber nur in neutraler Lösung vor sich geht, fügt man dem Gemisch kohlensauren Kalk oder kohlensaures Zink zu, und erhält so die Milchsäure schliesslich in Form ihres Kalk- oder Zinksalzes, aus welchem man sie dann abscheidet.

Sie bildet einen Sirup vom specifischen Gewicht 1·248, der noch bei —24° nicht erstarren sollte, aber vor Kurzem von Krafft endlich krystal-

*) Anmerkung. Man benennt den Rest $CH_3.CH.$ Aethyliden, den Rest $CH_2.CH_2$ Aethylen.

lisirt erhalten worden ist. In Wasser und Alkohol ist sie in jedem Verhältnis löslich, aber nur wenig in Aether. Beim Destilliren zerfällt sie völlig. Je nach dem angewandten Oxydationsmittel liefert sie verschiedene Oxydationsproducte, die in Folge Entweichens von Kohlensäure meist kohlenstoffärmer als sie sind.

Den Nachweis der Milchsäure im Mageninhalt, den wir hier allein besprechen wollen, führt man so, dass man zum filtrirten Magensaft eine ganz verdünnte Eisenchloridlösung, die durch Zugabe von etwas Phenol amethystfarben gemacht ist, setzt. Tritt Entfärbung dieser unter gleichzeitiger Gelbfärbung des Mageninhalts ein, so ist Milchsäure zugegen. Die Gelbfärbung beruht auf der Bildung von milchsaurem Eisen, welches noch in sehr starker Verdünnung diese Färbung zeigt. Sollte die Probe kein zuverlässiges Resultat ergeben, so schüttelt man etwa 20 *ccm* des filtrirten Magensaftes zwei Mal mit je 10 *ccm* Aether aus. Die vereinigten ätherischen Auszüge, in die die in Spuren vorhandene Milchsäure übergegangen ist, verdunstet man in einer Porzellanschale, gibt zum Rückstand einige Tropfen Wasser, und prüft jetzt mit wenigen Tropfen der Carboleisenlösung, ob Entfärbung unter gleichzeitiger Gelbfärbung eintritt.

Die officinelle Milchsäure, *Acidum lacticum*, soll von sirupartiger Consistenz sein, das specifische Gewicht 1·21 bis 1·22 zeigen und farb- und geruchlos sein. Ihre wässerige Lösung soll nicht durch Chlorbaryum (Schwefelsäurenachweis) oder durch Silbernitrat (Chlornachweis) getrübt werden. Auch darf Ammoniumoxalat sie nicht verändern (Kalknachweis), noch überschüssiges Kalkwasser sie beim Erwärmen trüben (Citronensäure und Weinsäurenachweis). Auch dürfen 2 *ccm* Aether, wenn ihnen 1 *ccm* Milchsäure tropfenweise zugemischt wird, weder vorübergehend noch dauernd eine Trübung erleiden.

Bei den verschiedenen Milchsäuren sind einzelne Salze (Lactate) von grossem Interesse, weil sie sich in auffälliger Weise von einander unterscheiden, und so das Auseinanderhalten der verschiedenen Arten ermöglichen, was bisher, da die freien Säuren sirupförmig waren und nicht krystallisirten, bei diesen selbst sehr schwierig war.

Das Calciumsalz der Gährungsmilchsäure, Calciumlactat, krystallisirt in harten Warzen mit 5 Molecülen Krystallwasser: $Ca(C_3H_5O_3)_2 + 5H_2O$. Es löst sich in 9·5 Theilen kaltem Wasser, in jedem Verhältnis in heissem Wasser. Es ist unlöslich in kaltem Alkohol und verliert bei 100° sein Krystallwasser. Das Zinksalz krystallisirt in Krusten. Es bindet 3 Molecüle Krystallwasser $Zn(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$ und löst sich in 53 Theilen Wasser von 15°, in 6 Theilen von 100°. Beim Behandeln mit Alkohol geht es in das amorphe Salz $Zn(C_3H_5O_3)_2 + H_2O$ über, das an der Luft zerfliesst, und dann wieder in das mit 3 Molecülen Wasser krystallisirende Salz übergeht.

Von den Salzen der Milchsäure ist nur noch das „milchsaure Eisen" Ferrolactat *(Ferrum lacticum)* officinell. Es wird meist so dargestellt, dass man zu einer Lösung von milchsaurem Kalk Eisenchlorürlösung gibt:

$$(Ca(C_2H_5O_3)_2 + 5H_2O) + FeCl_2 = \underset{\text{Ferrolactat.}}{(Fe(C_2H_5O_3)_2 + 3H_2O)} + CaCl_2 + 2H_2O.$$

Die nach einigen Tagen abgeschiedenen Krystalle trennt man von der Mutterlauge, wäscht sie mit Alkohol zur Entfernung des anhaftenden Chlorcalciums und trocknet sie sodann bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur. Ihre wässerige, schwach grünliche Lösung hält sich nicht an der Luft, sondern wird rasch gelb und schliesslich braun, indem Oxydation des Eisens durch den Luftsauerstoff eintritt. Seine Einführung in den Arzneischatz erfolgte im Jahre 1840 durch französische Aerzte.

Die **Rechtsmilchsäure**, auch Paramilchsäure oder Fleischmilchsäure genannt, findet sich im Muskelfleisch, im Blute des Menschen und der Thiere, in der Schweinegalle, im Harn bei Phosphorvergiftungen, bei Trichinosis, sowie im Glaskörper des Auges, in der Milz, der Leber, den Lymphdrüsen und in pathologischen Transsudaten.

Man stellt sie am besten durch Vergähren von Traubenzucker mittelst des Micrococcus acidi paralactici, oder durch mehrwöchentliches Stehen einer

Lösung von gewöhnlichem milchsaurem Ammoniak, dem man die nöthigen Nährsalze zusetzt, mit Penicillium glaucum dar.

Ausserdem kann man sie durch Zerlegen der inactiven Aethylidenmilchsäure gewinnen. Lässt man äthylidenmilchsaures Strychnin krystallisiren, so krystallisirt zuerst das Strychninsalz der linksdrehenden Milchsäure aus, während das der rechtsdrehenden in Lösung bleibt, und die Zerlegung der Salze liefert dann die activen Milchsäuren.

Das rechtsmilchsaure Zink $Zn(C_3H_5O_3)_2 + 2H_2O$ krystallisirt mit nur 2 Molecülen Krystallwasser, und löst sich in 17·5 Theilen Wasser von 15° zu einer linksdrehenden Flüssigkeit. Alle Salze der Rechtsmilchsäure drehen nämlich in Lösung nach links.

Das Calciumsalz $Ca(C_3H_5O_3)_2 + 4H_2O$ krystallisirt mit vier Molecülen Krystallwasser und löst sich in 12·4 Theilen Wasser von 15°.

Die **Linksmilchsäure**, zu der wir jetzt übergehen, und deren eine Darstellungsmethode wir bereits kennen lernten, entsteht bei der alkalischen Gährung von Rohr-, Trauben- oder Milchzucker und auch von Glycerin durch den Bacillus acidi lävolactici bei 36°. Sie ist eine linksdrehende Flüssigkeit. Die Lösungen ihrer Salze drehen nach rechts.

Das linksmilchsaure Zink $Zn(C_3H_5O_3)_2 + 2H_2O$ bildet in Wasser leicht lösliche Prismen.

Das Calciumsalz $Ca(C_3H_5O_3)_2 + 4^1/_2H_2O$ krystallisirt mit vier und ein halb Molecülen Krystallwasser und ist ebenfalls in Wasser leicht löslich.

Nach dem Vermischen der Lösungen gleicher Molecüle rechts- und linksmilchsauren Zinks krystallisirt aus der Flüssigkeit das schwerer lösliche Zinksalz der inactiven Gährungsmilchsäure wieder aus.

Die **Aethylenmilchsäure** scheint in Naturproducten nicht vorzukommen. Sie ist zuerst aus der β-Jodpropionsäure $JCH_2.CH_2.COOH$ durch die Einwirkung von feuchtem Silberoxyd erhalten worden, welche zum Ersatz des Jods durch die Hydroxylgruppe $OH.CH_2.CH_2.COOH$ und damit zu ihr führt. Durch Verseifen von Aethylencyanhydrin $OH.CH_2.CH_2.CN$ ist sie ebenfalls dargestellt worden. Ferner entsteht sie beim Kochen von Akrylsäure mit viel Natronlauge. Da umgekehrt sie beim Erhitzen wieder in Akrylsäure und Wasser zerfällt

$$\underset{\text{Aethylenmilchsäure}}{\begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.COOH \end{matrix}} = \underset{\text{Akrylsäure,}}{\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH.COOH \end{matrix}} + H_2O$$

führt sie auch den Namen Hydrakrylsäure. Die bereits besprochenen drei Milchsäuren liefern im Gegensatz zu ihr, die also beim Erhitzen zerfällt, beim Erhitzen innere Anhydride.

Sie ist ein in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslicher Sirup.

Das äthylenmilchsaure Zink bildet trikline Tafeln $Zn(C_3H_5O_3)_2 + 4H_2O$, und ist sehr leicht wasserlöslich. Das Calciumsalz $Ca(C_3H_5O_3)_2 + 2H_2O$ ist ebenfalls sehr leicht löslich in kaltem Wasser.

Charakteristisch für die Säure ist, dass wenn man diese beiden Salze in Lösung zusammenbringt, man einen Niederschlag von einem Calciumzinkdoppelsalz $Ca(C_2H_5O_3)_2 + Zn(C_2H_5O_3)_2$ erhält, der im Wasser verhältnismässig schwer löslich, namentlich in heissem kaum löslicher als in kaltem ist.

Wir kommen nun zu den Oxybuttersäuren, $C_3H_6<^{OH}_{COOH}$. Von den fünf theoretisch möglichen sind vier bisher dargestellt. Hinsichtlich der Zahl fünf ist aber hier auf optisch isomere Modificationen der Säuren keine Rücksicht genommen. Uns kann hier nur die β-Oxybuttersäure, welche von Minkowski im Harn der Diabetiker aufgefunden wurde, interessiren.

Ihre Darstellung aus diesem ist eine ziemlich langwierige Operation, und irgend eine chemische Reaction, nach der man ihre Anwesenheit im Harn erkennen könnte, ist nicht bekannt. Sie steht in naher Beziehung zur Acetessigsäure, die ja leicht im Harn nachzuweisen ist, in welche sie durch Oxydation übergehen kann:

$$\underset{\beta\text{-Oxybuttersäure}}{CH_3.CH.OH.CH_2.COOH} + O = \underset{\text{Acetessigsäure}}{CH_3.CO.CH_2.COOH} + \underset{\text{Kohlensäure.}}{CO_2}$$

Da sie linksdrehend ist, erkennt man ihre Anwesenheit in diabetischen Harnen daran, dass diese, nachdem man den Zucker völlig durch Hefe hat vergähren lassen, nunmehr links drehen (Vergl. Harnuntersuchung S. 480).

Von höheren Homologen dieser Reihe sind noch zahlreiche Glieder z. B. 7 Oxyvaleriansäuren bekannt, doch bietet das Besprechen der einzelnen kein genügendes Interesse. Das kohlenstoffreichste Glied ist bisher die Cocerinsäure $C_{31}H_{62}O_3$, die aus der Cochenille darstellbar ist. LASSAR-COHN.

Pektinstoffe. Pektin (Pflanzengallerte) erhält man nach FRÉMY aus dem ausgepressten Safte weisser Birnen (oder anderer fleischiger Früchte, Wurzeln etc.) indem man ihn mit Oxalsäure und Tannin versetzt zur Entfernung des Kalkes und der Eiweissstoffe und das Filtrat mit Alkohol fällt. Das so gewonnene Pektin kann durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt werden. Es ist dann ein weisses, amorphes Pulver, das sich in Wasser leicht löst und die Zusammensetzung hat: $C_{32}H_{48}O_{32}$. Durch Kochen mit Wasser geht es in Parapektin über, das die Zusammensetzung $C_{32}H_{46}O_{31}$ hat. Dieses wird durch Basen in das mit ihm isomere Metapektin übergeführt, das deutlich saure Eigenschaften hat. Es kann aus seinen Lösungen durch Chlorbaryum gefällt werden. Durch Kochen mit Alkalien geht Pektin in Pektinsäure über, der FRÉMY die Formel gab: $C_{32}H_{44}O_{30}$. Diese geht durch Kochen mit Wasser in Parapektinsäure $C_{32}H_{44}O_{30}$ über, welche durch Alkalien in Metapektinsäure verwandelt wird. Die Metapektinsäure zeigt die Zusammensetzung $C_8H_{14}O_9$ und wird aus ihren wässrigen Lösungen durch Säure bei Gegenwart von Alkohol als Gallerte gefällt. Durch Erwärmen mit Säuren geht sie in Arabinose $C_5H_{10}O_5$ über, welche FEHLING'sche Lösung reducirt. Unter den verschiedenen Pektinstoffen gibt es solche, die durch Kochen mit Säuren in Glycose übergeführt werden. Andere thun dies nicht.

Pektinhaltige Lösungen werden beim längeren Stehen an der Luft gallertig. Es beruht hierauf das Erstarren des Fruchtgelées. Diese Erscheinung scheint durch ein eigenthümliches Ferment, die Pektase hervorgerufen zu werden und an die Gegenwart von Calcium gebunden zu sein. Die Muttersubstanz des Pektins in den Pflanzen ist eine als Pektose bezeichnete Substanz, die neben Cellulose die weiche Marksubstanz von fleischigen Früchten und Rüben bildet. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich und zeigt die Zusammensetzung von Kohlehydraten. Sie wird durch Einwirkung von verdünnten Säuren oder Alkalien in wasserlösliches Pektin übergeführt.

E. VAHLEN.

Phenole und Derivate. Phenole sind sauerstoffhaltige Abkömmlinge des Benzols, welche in ihrem chemischen Charakter zwischen Alkoholen und Säuren in der Mitte stehen. Sie leiten sich in gleicher Weise von den Benzolkohlenwasserstoffen ab, wie die Alkohole von den Paraffinen, also durch Eintritt von Hydroxyl an Stelle von Wasserstoff. Ihr von den Alkoholen abweichender, säureähnlicher Charakter wird durch die mehr negative Phenylgruppe bedingt.

Die Phenole sind flüssige oder feste, oft durch einen charakteristischen Geruch (Carbolsäure, Thymol) ausgezeichnete, meist unzersetzt destillirende Verbindungen, welche sich in Wasser theils leicht, theils schwer lösen und in

Alkohol und Aether meist leicht löslich sind. Viele von ihnen wirken antiseptisch (so Phenol, Kresol, Resorcin).

Je nach der Anzahl der vorhandenen Hydroxylgruppen unterscheidet man, entsprechend den Alkoholen, zwischen ein-, zwei- und mehratomigen Phenolen.

I. Einatomige Phenole.

Die einatomigen Phenole unterscheiden sich von den einatomigen Alkoholen einestheils durch ihren säureartigen Charakter, anderntheils dadurch, dass sie bei der Oxydation weder einen Aldehyd, noch eine basische Säure, noch ein Keton liefern.

Die einatomigen Phenole kommen zum Theil fertig gebildet vor im schweren Steinkohlentheeröle, sowie in den Destillationsproducten des Holzes.

Künstlich können sie dargestellt werden:

1. Durch Kochen der schwefelsauren Salze der Diazokörper mit Wasser.

2. Durch Schmelzen der entsprechenden Monosulfosäuren mit Kalihydrat.

3. Durch Destillation aromatischer Alkoholsäuren mit Aetzkalk, z. B.:

$$\underset{\text{Oxybenzoësäure}}{C_6H_4(OH) - CO.OH} + CaO = CaCO_3 + \underset{\text{Benzophenol.}}{C_6H_5.OH.}$$

4. Durch Schmelzen der Monohalogensubstitutionsproducte des Benzols und seiner Homologen mit Kalihydrat, z. B.:

$$\underset{\text{Chlorbenzol}}{C_6H_5.Cl} + KOH = \underset{\text{Benzophenol.}}{C_6H_5.OH} + KCl.$$

Durch kochende Kalilauge werden die am Benzolkern sitzenden Halogenatome nur dann gegen OH ausgetauscht, wenn gleichzeitig Nitrogruppen vorhanden sind, und zwar um so leichter, je mehr NO_2-Gruppen zugegen sind.

5. Kohlenstoffreichere Phenole entstehen durch Erhitzen von Benzophenol mit Chlorzink und einatomigen Alkoholen auf 200° C., z. B.:

$$\underset{\text{Benzophenol}}{C_6H_5.OH} + \underset{\text{Isobutylalkohol}}{C_4H_9.OH} = \underset{\text{Isobuthylphenol.}}{C_6H_4(C_4H_9).OH} + H_2O.$$

Glatter vollzieht sich diese Reaction, wenn eine Lösung des Phenols in Eisessig mit concentrirter Schwefelsäure und einem Kohlenwasserstoff der Aethylenreihe bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht wird.

Die einatomigen Phenole besitzen den Charakter schwacher einbasischer Säuren; durch Einwirkung von Hydroxyden der Alkali- und der alkalischen Erdmetalle (nicht durch deren Carbonate) findet Ersatz des Hydroxylwasserstoffes durch Metall statt. Kohlensäure und andere Säuren scheiden aus diesen Salzen die Phenole wieder ab.

Der Hydroxylwasserstoff der einatomigen Phenole kann auch durch Alkoholradicale — bei der Einwirkung von Jodalkyl auf obige Salze — und durch Säureradicale — bei Einwirkung der Säurechloride auf die Phenole oder deren Salze — ersetzt werden.

Phosphorpentachlorid führt die einatomigen Phenole in die Monochlorsubstitutionsproducte der entsprechenden Kohlenwasserstoffe über. Phosphorpentasulfid wandelt sie in Thiophenole um, z. B.:

$$5\ \underset{\text{Benzophenol}}{C_6H_5.OH} + P_2S_5 = 5\ \underset{\text{Thiobenzophenol.}}{C_6H_5.SH} + P_2O_5.$$

Fügt man zu einer Lösung von Kaliumnitrit (5 Proc.) in concentrirter Schwefelsäure etwas Phenol (ein- oder mehratomigen) und erwärmt vorsichtig auf 40 bis 50° C., so entstehen intensive Färbungen; mit Benzophenol zunächst eine braune, dann grüne und schliesslich blaue Färbung (Liebermann's Reaction). Diese Reaction lässt sich auch zur Charakterisirung organischer Nitrosoverbindungen benutzen, indem man letztere mit einer Lösung von Benzophenol (0,5 *g*) in concentrirter Schwefelsäure (2 bis 3 *ccm*) gelinde erwärmt.

Phenol (Benzophenol), *Acidum carbolicum s. phenylicum,* $C_6H_5.OH$.
Geschichtliches. Das Phenol ist im Jahre 1834 von Bunge im Steinkohlentheer aufgefunden und daher als Carbolsäure bezeichnet worden. In reinem Zustande stellte es Laurent im Jahre 1840 dar, und bezeichnet es als Phenylhydrat oder als Phenylsäure. Der Name Phenol wurde von Gerhardt eingeführt. Fabrikmässig wird das Phenol seit dem Jahre 1859 dargestellt.

Vorkommen. Das Benzophenol, gewöhnlich schlechtweg Phenol genannt, findet sich in beträchtlicher Menge im Steinkohlentheer vor. In geringerer Menge kommt es vor im Holz- und Braunkohlentheer, in den Destillationsproducten einiger Harze, im Castoreum, im Stamm und in den Nadeln von Pinus silvestris, im Harn der Pflanzenfresser, im menschlichen Harn (als Phenylschwefelsäure, etwa 0,0004 Procent), in den Faeces etc.

Bildung. Das Phenol entsteht in kleiner Menge bei der Fäulnis der Eiweisskörper, sowie beim Schmelzen derselben mit Kalihydrat. Es wird ferner gebildet beim Destilliren von Glycerin mit Chlorcalcium, durch Oxydation des Benzols mit Wasserstoffsuperoxyd oder Ozon, beim Leiten von Luft in siedendes Benzol, welches mit etwas Al_2Cl_6 versetzt ist, sowie nach den im Vorstehenden angegebenen allgemeinen Bildungsweisen.

Darstellung. Zur fabrikmässigen Darstellung des Phenols dienen die zwischen 160 und 200° C überdestillirenden Antheile des schweren Steinkohlentheeröls. Um aus diesem Oel das Phenol zu extrahiren, mischt man es, nachdem es durch ein- oder zweimalige Rectification noch möglichst daran angereichert ist, mit starker Natronlauge. In letzterer löst sich das Phenol als Natriumsalz auf, wogegen die beigemengten Kohlenwasserstoffe, Harze etc., besonders nach darauf folgender Verdünnung mit Wasser, grösstentheils ungelöst bleiben und nach dem Absetzen als Oelschicht von der wässerigen Lösung leicht getrennt werden können. Zur weiteren Abscheidung harzartiger Stoffe lässt man alsdann die mit etwas Kalkmilch versetzte Phenollösung unter häufigem Umrühren einige Tage an der Luft stehen, trennt hierauf die abgeschiedenen Harze durch Coliren und versetzt endlich die geklärte Flüssigkeit mit $^1/_8$ bis $^1/_6$ der zu ihrer Sättigung nothwendigen, zuvor durch einen Vorversuch ermittelten Menge Salz- oder Schwefelsäure. Es scheiden sich hierdurch zunächst braune, harzartige Substanzen, sowie die Homologen des Phenols, das Kresol, Xylenol etc. ab, wogegen das Phenol als Natriumsalz noch in Lösung bleibt. Nach Entfernung dieser Beimengungen wird das Phenol durch eine eben hinreichende Säuremenge aus dem Natriumsalz abgeschieden, das hierbei resultirende Oel sodann mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und hierauf rectificirt. Die ersten wasserhaltigen Antheile des Destillates werden gesondert, um bei einer späteren Rectification wieder Verwendung zu finden, die später übergehenden Mengen werden dagegen in geeigneten Gefässen an einem kühlen Ort der Krystallisation überlassen. Ist die Masse grösstentheils erstarrt, so lässt man die flüssig gebliebenen Antheile abtropfen, presst die Phenolkrystalle, um sie hierauf bisweilen nach vorhergegangener Behandlung mit wenig $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4, durch nochmalige Rectification und Auffangen des bei 182 bis 183° C. Uebergehenden noch weiter zu reinigen.

Das im Handel befindliche synthetische Phenol dürfte wohl durch Schmelzen von Benzolsulfosäure mit Aetznatron dargestellt sein. Dasselbe bildet eine farblose, strahlig-krystallinische, bei 41 bis 42° C. schmelzende, bei 178° C. oder bei 181° C. (Thermometer ganz in Dampf) siedende Masse, welche sich von dem Steinkohlentheerphenol durch schwächeren Geruch und durch das Fehlen der Spuren von gewissen, dem Steinkohlentheer entstammenden Verunreinigungen vortheilhaft unterscheiden soll, im Uebrigen jedoch kaum Vorzüge vor den guten Marken des Steinkohlentheerphenols besitzt.

Durch Umkrystallisiren aus siedendem Petroleumäther kann das Phenol auch in lockeren farblosen Krystallen erhalten werden, sogenanntes *Phenolum absolutum.*

Eigenschaften. Das Phenol bildet im reinen Zustande lange, farblose Nadeln vom spec. Gewicht 1·066 bei 15° C. Es schmilzt im wasserfreien Zustande bei 42—43° C., im wasserhaltigen wesentlich niedriger. Es siedet bei 182—183° C. Im völlig reinen Zustande ist das Phenol unveränderlich an der Luft, das im Handel vorkommende zieht jedoch allmählich Feuchtigkeit an und nimmt gleichzeitig, vielleicht infolge einer Aufnahme von Sauerstoff und einer hierdurch bedingten Oxydation geringer Verunreinigungen eine röth-

liche Farbe an. Das reine Phenol besitzt einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch und in verdünnter Lösung (1:100) einen süsslichen, nur wenig brennenden und kratzenden Geschmack. Im reinen Zustande oder in concentrirter Lösung wirkt es ätzend und ruft auf der Haut weisse, allmählich rothbraun werdende Flecke hervor. Innerlich angewendet wirkt es als Gift. In offener Schale verdampft es langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, rasch bei 100° C. Sein Dampf brennt mit leuchtender, russender Flamme.

Mit wenig Wasser verbindet sich das Phenol zu einem bei 16° C. schmelzenden Hydrate: $C_6H_5 . OH + \frac{1}{2}H_2O$. Mit 14 Theilen Wasser von 15° C. liefert es eine klare, Lackmus nicht verändernde Lösung. In Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Glycerin, Ammoniakflüssigkeit und ätzenden Alkalien ist es leicht löslich. Petroleumäther nimmt in der Kälte nur wenig davon auf, reichliche Mengen aber beim Erwärmen. Es eignet sich daher dieses Lösungsmittel zur Erzielung lockerer Phenolkrystalle.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Phenol ohne Erwärmung auf und führt es allmählich in Phenolsulfosäuren, $C_6H_4<^{SO_3H}_{OH}$ über. Die Orthophenolsulfosäure findet unter dem Namen Aseptol oder Sozolsäure in wässriger Lösung arzneiliche Anwendung. Verschiedene phenolsulfosaure Salze werden ebenfalls in der Medicin verwendet, so das phenolsulfosaure Zink (Zincum sulfocarbolicum). Salpetersäure verwandelt es, je nach der Concentration und der Dauer der Einwirkung in Mono-, Di-, bezüglich Trinitrophenol. Chlor führt das Phenol in Mono-, Di- und Trichlorphenole über. Brom ruft selbst in den verdünntesten, wässrigen Phenollösungen noch einen weissen, flockigen Niederschlag von Tribromphenol: $C_6H_2Br_3 . OH$ (OH : Br : Br : Br = 1 : 2 : 4 : 6) hervor. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol resultirt letztere Verbindung in seidenglänzenden bei 92° C schmelzenden sublimirbaren Nadeln, welche sich kaum in Wasser lösen: als „Bromol" arzneilich empfohlen. Bei Anwendung von überschüssigem Brom wird neben Tribromphenol auch Tribromphenolbrom: $C_6H_2Br_3 .OBr$, gebildet. Letzteres krystallisirt aus Chloroform oder Schwefelkohlenstoff in gelben, bei 118° C. schmelzenden Nadeln.

Chlorphenole. Beim Leiten von Chlor in geschmolzenes Phenol wird Ortho- und Para-Chlorphenol: $C_6H_4Cl . OH$, gebildet, die durch fractionirte Destillation getrennt werden können. Das flüssige Ortho-Chlorphenol ist arzneilich empfohlen. Das Para-Chlorphenol schmilzt bei 37° C. Das Meta-Chlorphenol, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Meta-Chloranilin darstellbar, schmilzt bei 28,5° C. und siedet bei 212° C. Beim Leiten von Bromdampf in Phenol oder dessen Lösung in Eisessig werden die entsprechenden Bromphenole: $C_6H_4Br . OH$ gebildet. (1·2: Siedepunkt 195° C.; 1·4: Schmelzpunkt 64° C.).

Jodphenole. Jod wirkt nicht direct auf Phenol ein; unter Mitwirkung von Jodsäure werden die drei isomeren Jodphenole: $C_6H_4J . OH$. gebildet. Ortho-Jodphenol schmilzt bei 43° C.; Meta-Jodphenol bei 40° C.; Para-Jodphenol bei 93° C.

Dijodphenoljod, $C_6H_3J_2 . OJ$, wird unter der Bezeichnung „Annidalin" als Ersatz für Jodoform empfohlen. Dasselbe wird durch Eintragen einer Lösung von Jod-Jodkalium in eine auf 50—60 C. erwärmte alkalische Phenollösung (8 Atome Jod auf 1 Mol. Phenol und 4 Mol. KOH) erhalten. Der gebildete Niederschlag ist mit Wasser auszuwaschen und auf Thonplatten zu trocknen. Violettrothe, amorphe, geruchlose Masse, welche in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol, Aether und Chloroform ist. Auch andere Phenole liefern unter obigen Bedingungen ähnliche Verbindungen.

Da organisirte Fermente und niedere Organismen schon durch kleine Phenolmengen getödtet werden, so wirkt das Phenol antiseptisch und hindert infolge dessen die Fäulnis und Verwesung organischer Stoffe. Das Conserviren der Fleischwaaren durch Räuchern oder Bestreichen mit rohem Holzessig beruht im Wesentlichen nur auf einer Aufnahme von Phenol.

Anwendung. Das Phenol findet wegen seiner antiseptischen und desinficirenden Eigenschaften eine ausgedehnte Anwendung zu medicinischen Zwecken und zur Desinfection. Es dient ferner zur Darstellung von Pikrin-

säure, von Rosolsäure, Fluoresceïn und anderen Theerfarbstoffen, sowie im rohen Zustande zum Imprägniren von Holz etc.

Von anderen Phenolderivaten mögen noch erwähnt werden:

Das p-Phenetolcarbamid, $CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH(C_6H_4 . O . C_2H_5)}{NH_2}$, das unter dem Namen Dulcin als neuer Süssstoff in Handel gebracht wird und wie Saccharin verwendet wird. Es bildet weisse, im kalten Wasser schwer lösliche Nadeln.

Das Salol. Als Salol schlechtweg bezeichnet man den arzneilich als innerliches Antisepticum verwendeten Salicylsäurephenylester,

$$C_6H_4 . OH . COOC_6H_5 \ (1:2).$$

Seine Darstellung erfolgt durch längeres Erhitzen bei höherer Temperatur von molecularen Mengen Natriumsalicylat und Phenolnatrium mit Chlorphosphor (oder Phosphoroxychlorid oder Phosgen), Waschen und Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist. Es ist ein weisses, krystallinisches Pulver, bei 42° schmelzend, nahezu geruch- und geschmacklos, in Wasser fast unlöslich, löslich in 10 Th. Weingeist und in 0·30 Th. Aether. Reagirt neutral. Wird das Salol in weingeistiger Lösung in Wasser gegossen, so scheidet es sich in so feiner Vertheilung aus, dass eine emulsionartige Flüssigkeit entsteht.

Prüfung (Nach Ph. Germ. III.): Die weingeistige Lösung gibt mit verdünnter Eisenchloridlösung violette Färbung. Werden 0·2—0·3 *g* Salol mit wenig Natronlauge unter Erwärmen in Lösung gebracht, hierauf mit Salzsäure übersättigt, so scheidet sich Salicylsäure bei gleichzeitig auftretendem Phenolgeruch aus. Salol darf blaues Lackmuspapier nicht röthen und muss, mit 50 Th. Wasser geschüttelt, ein Filtrat liefern, welches weder durch verdünnte Eisenchloridlösung (1 : 20 Wasser), noch durch Baryumnitrat- oder Silbernitratlösung verändert werden darf (Prüfung auf freie Salicylsäure oder Phenol, Schwefel- und Phosphorsäure, sowie auf Chloride, Verunreinigungen von der Darstellung).

Im weiteren Sinne bezeichnet man als Salole eine Reihe primärer Salicylsäureester, die sich von der Salicylsäure in der Weise ableiten, dass das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe dieser letzteren durch einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest ersetzt wird.

Nitrophenole. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol werden je nach den obwaltenden Bedingungen in demselben 1, 2 und 3 Atome Wasserstoff durch NO_2 ersetzt und hierdurch Mono-, Di- und Trinitrophenole gebildet.

Mononitrophenole: $C_6H_4(NO_2) . OH$, werden gebildet beim Eintragen von Phenol in kalte verdünnte Salpetersäure (2 Th. Salpetersäure von 1·34 spec. Gewicht und 4 Th. Wasser). Bei der Destillation des ausgeschiedenen Oeles mit Wasserdämpfen geht Orthonitrophenol über, welches in gelben, aromatisch riechenden, bei 45° C. schmelzenden Prismen krystallisirt, während im Rückstande farbloses, bei 114° C. schmelzendes Paranitrophenol verbleibt. Das beim Kochen von salpetersaurem Diazonitrobenzol (1·3) mit Wasser gebildete Metanitrophenol bildet farblose, bei 96° C. schmelzende Krystalle.

Dinitrophenole: $C_6H_3(NO_2)_2 . OH$, entstehen bei der Einwirkung starker, kalter Salpetersäure (spec. Gewicht 1·34) auf Phenol und Mononitrophenole. 1,- 2,- 4-Dinitrophenol bildet gelblichweisse, gestreifte Tafeln, die bei 113° C. schmelzen.

Trinitrophenol, WELTER'sches Bitter, Pikrinsäure, *Acidum picricum s. picrinicum,* ($C_6H_2(NO_2)_3 . OH$). Das Trinitrophenol ist zuerst 1771 von WOULFF durch Einwirkung von Salpetersäure auf Indigo, später von WELTER (1799) durch Kochen von Seide mit Salpetersäure rein dargestellt worden.

Die Pikrinsäure entsteht bei fortgesetzter Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol und viele seiner Derivate. Sie wird ferner gebildet bei der Einwirkung von Salpetersäure auf eine grosse Anzahl von Benzolderivaten, wie

z. B. auf Anilin, Salicin, Salicylsäure, ferner auf Indigo, Seide, Wolle, Aloë, Benzoë, Acaroïdharz, Perubalsam etc.

Zur Darstellung von Trinitrophenol fügt man vorsichtig Phenol in kleinen Portionen so lange zu kalter Salpetersäure, bis sich keine Einwirkung mehr zeigt, und erwärmt erst dann die Masse, um die Reaction zu vollenden und die gebildeten harzartigen Massen möglichst in Pikrinsäure überzuführen. Nach dem Erkalten sammelt man die ausgeschiedene Pikrinsäure auf einen Trichter, lässt sie abtropfen und krystallisirt sie, nach dem Auswaschen mit wenig Wasser aus sehr verdünnter Schwefelsäure (1:500) um. Vollständiger wird die Reinigung der rohen Pikrinsäure bewirkt durch Ueberführung derselben in das leicht krystallisirbare Kalium- oder Natriumsalz und Zerlegen dieser Salze durch verdünnte Schwefelsäure.

Zur fabrikmässigen Darstellung der Pikrinsäure mischt man gleiche Theile Phenol und Schwefelsäure von 1,84 specifischem Gewicht und lässt, nachdem sich die Phenolsulfosäure-Bildung vollzogen hat, unter stetem Umrühren so lange starke Salpetersäure (vom specifischen Gewicht 1,35) in einem dünnen Strahle zu dem Gemisch zufliessen, als sich noch Dämpfe von Untersalpetersäure entwickeln (auf 1 Mol. Phenol 4 bis 5 Mol. Salpetersäure). Nach dem Erkalten wird die erstarrte Krystallmasse durch Ausschleudern in Centrifugen von beigemengter Säure befreit, hierauf die Masse in Sodalösung gelöst, die so erzielte Lösung des pikrinsauren Natriums, nach der Filtration, durch Salzsäure zerlegt und die sich ausscheidende Pikrinsäure schliesslich aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Eigenschaften. Die Pikrinsäure krystallisirt in glänzenden, gelben Blättchen oder Prismen, welche sich bei 15° in 86 Theilen Wasser zu einer stark gelb gefärbten (1:10 000 noch wahrnehmbar), intensiv bitter schmeckenden, sauer reagirenden, giftigen Flüssigkeit lösen. In kochendem Wasser, in Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Die Lösung der Pikrinsäure in Aether ist nur wenig, die in Petroleumäther und in Chloroform fast gar nicht gefärbt. Sie schmilzt bei 122,5° C.; bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt sie, bei raschem Erhitzen findet Verpuffung statt. Die Lösungen der Pikrinsäure färben Stoffe animalischen Ursprungs, wie z. B. Wolle, Seide, Haut, direct dauernd gelb, wogegen vegetabilische Stoffe, wie z. B. Baumwolle, Papier etc. davon nicht gefärbt werden. Die von den vegetabilischen Stoffen mechanisch aufgenommene Pikrinsäure wird ihnen durch Wasser vollständig wieder entzogen. Die Pikrinsäure trägt den Charakter einer starken einbasischen Säure, deren Salze, die Pikrate, sämmtlich gut krystallisiren. Auch mit den Xanthinbasen und den Alkaloiden, sowie einigen aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie z. B. mit Benzol, Naphtalin, Anthracen, Chrysen, liefert die Pikrinsäure schwer lösliche, krystallisirbare Verbindungen.

Die Pikrinsäure dient zum Färben von Wolle und Seide, sowie zeitweilig auch zum Nachweis des Kaliums. Von ihren Salzen fand früher und findet zum Theil auch jetzt noch die Ammonium- und die Kaliumverbindung ihrer explosiven Eigenschaften wegen als Sprengmittel Verwendung.

Nachweis der Pikrinsäure in toxikologischen Fällen. Die Anwesenheit der Pikrinsäure macht sich in Objecten animalischen Ursprungs meist schon durch die Gelbfärbung der einzelnen Theile bemerkbar. Zum weiteren Nachweise koche man das zerkleinerte Untersuchungsobject mit salzsäurehaltigem Alkohol aus, filtrire den Auszug und tauche in einen Theil desselben je einen Faden Wolle oder Seide und Baumwolle ein. Nach 24stündigem Stehen wasche man beide Fäden sorgfältig mit Wasser aus und vergleiche die Lösung derselben. Bei Anwesenheit von Pikrinsäure wird der Woll- oder Seidenfaden mehr oder minder intensiv gelb gefärbt, der Baumwollenfaden dagegen ungefärbt erscheinen.

Einen anderen Theil des alkoholischen Auszuges verdampfe man zur Trockne, ziehe den Rückstand mit Wasser aus und versetze die mehr oder minder gelb gefärbte und bitter schmeckende Lösung mit einigen Tropfen Natronlauge und etwas Cyankaliumlösung. Beim Erhitzen wird alsdann bei Gegenwart von Pikrinsäure eine Rothfärbung von gebildetem isopurpursaurem Kalium eintreten. Durch Ausziehen des Rückstandes mit Aether und Verdunsten des Lösungsmittels wird die Pikrinsäure in noch reinerem Zustande erhalten. Löst man letzteren Verdampfungsrückstand in wenig Ammoniak,

fügt einige Tropfen Cyankaliumlösung zu und verdampft diese Mischung in einem Porzellanschälchen im Wasserbade, so verbleibt ein rothgefärbter Fleck, der sich in Wasser mit rother Farbe auflöst.

Im Bier. 1 Liter des zu prüfenden Bieres verdampfe man im Wasserbade bis zur Sirupconsistenz, extrahire den Rückstand mit dem 4- bis 5fachen Volum Alkohol von 90 bis 91 Procent, der zuvor mit etwas Schwefelsäure angesäuert ist, und prüfe den so erhaltenen Auszug, wie oben erörtert.

Pikrate. Die pikrinsauren Salze — Pikrate — entstehen als gelbe oder rothe, gut krystallisirende Verbindungen durch Neutralisation von Pikrinsäure mit den Hydroxyden oder Carbonaten der betreffenden Metalle. Beim Erhitzen oder durch Stoss explodiren sie heftig.

Kresole (Oxytoluole, Kresylalkohole), $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}\right.$. Die drei theoretisch möglichen isomeren Kresole finden sich in wechselnden Mengenverhältnissen in dem zwischen 198 und 205° C. siedenden Antheile des schweren Steinkohlentheeröls, jedoch gelingt es nicht, dieselben durch fractionirte Destillation von einander zu trennen. Auch im Fichtenholztheer und im Buchenholztheer sind Kresole enthalten. Im reinen Zustande werden sie erhalten durch Einwirkung von salpeteriger Säure auf die entsprechenden Amidotoluole oder durch Schmelzen der entsprechenden Toluolsulfosäuren mit Kalihydrat. Das Orthokresol (1,2) schmilzt bei 31° C. und siedet bei 188° C. Das Metakresol (1,3) ist eine farblose, beim Abkühlen erstarrende, bei 201° C. siedende Flüssigkeit; das Parakresol (1,4), welches auch bei der Destillation thierischen und menschlichen Harnes mit Salzsäure in kleiner Menge gebildet wird, schmilzt bei 36° C. und siedet bei 198° C. Die Kresole wirken stärker antiseptisch als das Phenol, obschon sie weniger giftig sind als letzteres. Orthokresol löst sich in Wasser im Verhältnis von 2,5:100, Metakresol von 0,53:100, Parakresol von 1,8:100. Die wässerige Lösung des Meta- und Parakresols wird durch Eisenchlorid violettblau, die des Orthokresols schwach blau gefärbt.

Das durch Nitriren von Parakresol gebildete Dinitrokresol: $C_6H_2(NO_2)_2\left\{\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}\right.$, findet in Gestalt eines Ammonium- oder Kaliumsalzes als Victoriagelb, Victoriaorange, Goldgelb als Safransurrogat Verwendung. Das Victoriagelb bildet ein gelb- oder zinnoberrothes, krystallinisches Pulver, welches in Wasser und Alkohol mit orangegelber Farbe löslich ist. Die wässerige Lösung wird durch Zusatz von Salzsäure, unter Abscheidung von Dinitrokresol (schwach gelb gefärbten, bei 84° C. schmelzenden Nadeln) nahezu entfärbt. Aether nimmt aus der mit Salzsäure versetzten Farbstofflösung das Dinitrokresol mit sehr schwach gelblicher Farbe auf.

Die Salze des Dinitrokresols explodiren beim Erhitzen. Die Handelswaare wird daher mit etwa 40% Salmiak versetzt, um dieselbe nicht explodirbar zu machen. Das Victoriagelb ist giftig.

Zum Nachweis von Victoriagelb, bezüglich zur Unterscheidung von Pikrinsäure in Mehlproducten (Nudeln etc.), extrahirt man das zerkleinerte Untersuchungsobject mit Alkohol, verdampft das Filtrat und kostet zunächst den Verdampfungsrückstand. Bitterer Geschmack lässt Pikrinsäure vermuthen. Hierauf erwärmt man den Rückstand einige Minuten mit einigen Gramm Salzsäure von 10 Procent, lässt dann erkalten und legt ein Körnchen Zink in die Flüssigkeit. Pikrinsäure wird durch Salzsäure sofort, Victoriagelb erst nach einigen Minuten entfärbt. Bei Gegenwart von Pikrinsäure nimmt die mit Zink versetzte Flüssigkeit nach $\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden eine blaue, bei Gegenwart von Dinitrokresol eine hellblutrothe Färbung an (H. Fleck).

Rohes Kresol, *Cresolum crudum* Pharm. germ. Ed. III, soll eine gelbliche bis gelbbraune, klare brenzlich riechende, neutral reagirende Flüssigkeit sein, von etwa 90 Procent Kresolgehalt. In Wasser ist dieses rohe Kresol nicht vollständig löslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und in Aether. Dasselbe gleicht im Wesentlichen der sogenanten rohen Carbolsäure.

Lysol ist eine unter Anwendung von Wärme bereitete Auflösung von 1 Theil Steinkohlentheerkresol vom Siedepunkt 182 bis 210° C. in 1 Theil neutraler Leinöl-Kaliseife. Klare, braune, ölartige, kreosotähnlich riechende Flüssigkeit von 1,0475 specifischem Gewicht bei 15° C. Das Lysol ist klar mischbar mit der gleichen Menge Weingeist, Aether, Chloroform, Petroleumbenzin und Schwefelkohlenstoff. Mit der doppelten Menge Wasser geschüttelt, liefert es eine gallertige Masse, welche sich unter weiterem Zusatz von Wasser zu einer stark schäumenden Flüssigkeit löst. Verdünnte Eisenchloridlösung (1:10) ruft in der wässerigen Lysollösung eine Trübung und vorübergehend eine blauviolette Färbung hervor. Salzsäure scheidet daraus eine braune, ölartige, kreosotähnlich riechende Flüssigkeit ab. Beim Aufbewahren an der Luft verdickt sich das Lysol allmählig zu einer braunen Masse.

Mit dem Lysol stimmen in der Zusammensetzung und in den Eigenschaften im Wesentlichen die folgenden Desinfectionsmittel überein:

Die **Kresolseifenlösung**, *Liquor Cresoli saponatus* Pharm. germ. Ed. III; das Sapocarbol I; das Kresapol; das Kresol-Raschig; das Phenolin etc.

Saprol wird ein Desinfectionsmittel genannt, welches aus einem Gemisch hochsiedender Kohlenwasserstoffe mit Rohkresolen (25 bis 40 Procent) besteht. Dasselbe bildet eine dunkelbraune, im Wasser nur theilweise lösliche Flüssigkeit von 0,987 specifischem Gewicht.

Desinfectol ist ein Gemisch von Theerkohlenwasserstoffen mit Rohkresolen, welches durch Harzseife- und Alkalizusatz wasserlöslich gemacht wird. Dunkelbraunes Liquidum, welches sich in Wasser zu einer milchig-trüben Flüssigkeit löst.

Solveol besteht aus einer Lösung von Rohkresol (25 Procent) in einer concentrirten wässerigen Auflösung von kresotinsaurem Natrium. Bräunliche, neutral reagirende, mit Wasser klar mischbare Flüssigkeit.

Kresin ist eine braune, in Wasser klar und mit neutraler Reaction lösliche Flüssigkeit, welche 25 Procent Rohkresole enthält, die durch eine concentrirte wässerige Lösung von kresoxylessigsaurem Natrium: $CH_3 . C_6H_4 . O . CH_2—CO . ONa$, wasserlöslich gemacht sind.

Solutol enthält Rohkresole, welche durch Zusatz von Kresolnatriumlösung wasserlöslich gemacht sind. Dunkelbraune, in Wasser mit stark alkalischer Reaction klar lösliche Flüssigkeit, die in 100 *ccm* 60 *g* Kresol enthält, wovon $^1/_4$ frei, $^3/_4$ an Natrium $(C_6H_4 . CH_3ONa)$ gebunden sind.

Creolin (Cresolin). Unter diesen Namen werden von Artmann und von Pearson kresolhaltige Antiseptica in den Handel gebracht.

Das Artmann'sche Creolin soll aus den zwischen 180 bis 220° C. siedenden Antheilen des schweren Steinkohlenöls durch Behandlung mit wenig concentrirter Schwefelsäure, Verdünnen des Reactionsproductes mit Wasser und Aussalzen dieser Flüssigkeit mit Kochsalz dargestellt werden. Das hiedurch ausgeschiedene Liquidum wird alsdann mit Natronlauge neutralisirt. Braune, theerartig riechende, dickliche Flüssigkeit von 1,027 bis 1,045 specifischem Gewicht, welche mit der gleichen Menge Alkohol, Aether und Petroleumbenzin klar mischbar ist. Mit Wasser geschüttelt, liefert es eine grauweise, schwachalkalische Emulsion, welche sich auch nach längerer Zeit nicht klärt. Letztere Eigenschaft dürfte vielleicht auf die Gegenwart des kresolsulfosauren Natriums zurückzuführen sein, welches, im Verein mit anderen Körpern (Sulfonen?), die in dem Creolin enthaltenen Phenole und Kohlenwasserstoffe, beim Schütteln mit Waaser, in emulsionsartiger Vertheilung erhält. Salzsäure scheidet aus der wässerigen Emulsion eine braune, theerartig riechende Flüssigkeit.

Die Eigenschaften und die Zusammensetzung dieses Creolins haben häufig gewechselt. Nach R. Otto enthielt 1888 das Artmann'sche Creolin etwa 47 Procent Phenole und etwa 50 Procent Kohlenwasserstoffe, andere Untersucher fanden wesentlich weniger Phenole. — Das Pearson'sche Creolin, welches aus einem Gemisch von Rohkresolen, Harzseife und Kohlenwasserstoffen besteht, verhält sich gegen Wasser etc. ähnlich wie das Artmann'sche Creolin. Dasselbe bildet eine klare, braune Flüssigkeit von 1,069 specifischem Gewicht. Nach Pfrenger enthält es 12,7 Procent Phenole, 14,9 Procent Kohlenwasserstoffe und 32,4 Procent Harze.

Trijodkresol, Losophan, $C_6HJ_3\begin{cases}CH_3\\OH\end{cases}$, ist gegen Hautkrankheiten arzneilich empfohlen. Dasselbe entsteht bei der Einwirkung von Jod, bei Gegenwart von Alkali, auf die, aus Metakresol dargestellte Oxytoluylsäure. Farblose, bei 121,5° C. schmelzende Nadeln, welche unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether und Chloroform sind. Bei 60° C. wird Losophan auch von fetten Oelen leicht aufgelöst. Concentrirte Natronlauge verwandelt es in ein grünlichschwarzes, amorphes Pulver.

Eine andere Jodverbindung des Kresols, das Isobutylorthokresoljodid, $C_{22}H_{29}O_2J$, ein gelbes, amorphes, wasserunlösliches Pulver, findet unter dem Namen Europhen arzneiliche Anwendung als Antisepticum für die Wundbehandlung (Jodoformersatz).

Kresalol, *Cresolum salicylicum,* Kresolsalicylat, ist der Kresyläther der Salicylsäure und wird analog dem Salol gebildet. Es hat die Zusammensetzung $C_6H_4<^{OH}_{COO\,.\,C_6H_4\,.\,CH_3}$ und kommt in 3 isomeren Formen, als Ortho-, Meta- und Parakresalol vor. Alle 3 Verbindungen bilden leichte, weisse, krystallinische Pulver, die in Alkohol und Aether leicht, in Wasser aber nicht löslich sind. Sie werden arzneilich als Antiseptica verwendet.

Benzoyl-Parakresol, *p-Cresolum benzoïcum,* $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\O\,.\,C_7H_5O\end{cases}$, durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf eine alkalische Lösung von Parakresol und Umkrystallisiren der sich ausscheidenden Verbindung aus Alkohol darstellbar, wird als Antisepticum arzneilich empfohlen. Farblose bei 70 bis 71° C. schmelzende Krystalle, welche unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether und Chloroform sind.

Phenole: $C_8H_9\,.\,OH$. **Dimethylphenole** (Xylenole), $C_6H_3\begin{cases}(CH_3)_2\\OH\end{cases}$ sind im Steinkohlen- und im Buchenholztheer enthalten. Sie entstehen künstlich in sechs Isomeren, theils durch Schmelzen der Xylolsulfosäuren mit Kalihydrat, theils aus den Xylidinen durch Ueberführung in die Diazoverbindungen.

Aethylphenole (Phlorole), $C_6H_4(C_2H_5)\,.\,OH$, finden sich im Buchenholztheer. Ortho-Aethylphenol wird als eine bei 204° C. siedende Flüssigkeit durch trockene Destillation von phloratensaurem Baryum, sowie durch Destillation von 1 Theil Ammoniakgummi mit 10 Theilen Zinkstaub erhalten. Zusammengesetzte Aether eines Phlorols sind auch in dem ätherischen Oel der Arnicawurzel enthalten.

Phenole: $C_{10}H_{13}OH$ sind in mehreren Isomeren bekannt, von denen zwei, welche als Methylisopropylphenole oder Cymolphenole aufzufassen sind, nämlich das Thymol und das Carvacrol besonderes Interesse beanspruchen.

Thymol, Thymiansäure, Thymiancampher, *Thymolum, Acidum thymicum,* Methyl-Isopropylphenol, Cymophenol:

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\ (1)\\C_3H_7(4)\\OH\ \ (3)\end{cases}$$

Der Thymiancampher war bereits gegen Mitte des 18. Jahrhunderts bekannt. Die Bezeichnung Thymol ist jedoch erst von Sallemand, welcher sich mit der Untersuchung des Thymianöls eingehend beschäftigte, eingeführt worden. Das Thymol findet sich neben Cymol in dem ätherischen Oel von Thymus vulgaris, ferner im ätherischen Oel von Monarda punctata, von Masula japonica, der Früchte von Ptychotis Ajowan, der Früchte von Sohinus mollis.

Synthetisch wird das Thymol aus Nitrocuminaldehyd gewonnen.

Das Thymol bildet grosse, farblose, hexagonale Krystalle von 1,028 specifischem Gewicht. Es schmilzt bei 50 bis 51° und siedet bei 130° C. Schon

bei 100° verdampft es ziemlich schnell, ebenso destillirt es leicht mit den Wasserdämpfen über. Es besitzt einen angenehm thymianartigen Geruch und einen aromatischen, etwas brennenden Geschmack. In Wasser ist das Thymol nur sehr wenig löslich, dagegen wird es von Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Petroläther, sowie von Natronlauge leicht gelöst.

Die alkoholische Lösung des Thymols reagirt neutral und ist optisch inactiv; Eisenchlorid färbt dieselbe nicht. Bromwasser ruft in wässeriger Lösung nur eine milchige Trübung und keine krystallinische Fällung hervor. — Das Thymol findet wegen seiner antiseptischen Eigenschaften sowohl zum internen Gebrauch als auch in der Chirurgie Verwendung.

Aristol, Dithymoldijodid, Annidalin, $C_{20}H_{24}O_2J_2$.

Diese Verbindung wurde 1889 durch die Farbenfabriken vormals FRIEDR. BAYER und CIE in Elberfeld in den Handel gebracht und vorerst Annidalin, später Aristol genannt. Sie bildet den Typus einer Gruppe von Jodderivaten der Phenole.

Nach der Patentschrift werden 5 *kg* Thymol unter Zusatz von 1,2 *kg* Aetznatron in 10 Liter Wasser gelöst und diese klare Flüssigkeit in eine Lösung von 6 *kg* Jod in 9 *kg* Jodalkali und 10 Liter Wasser bei 15 bis 20° C. unter fortwährendem Umrühren fliessen gelassen. Es entsteht sofort ein dunkelrothbrauner voluminöser Niederschlag; derselbe wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und bei gewönlicher Temperatur getrocknet.

Es ist ein hell-chocoladenfarbiges, feines Pulver ohne Geruch und Geschmack. In Wasser und in Glycerin ist es unlöslich, in Alkohol schwierig löslich, in Aether dagegen und in Chloroform leicht löslich. Ausgezeichnet ist die Verbindung durch ihre Löslichkeit in fetten Oelen und in Vaseline. Solche Lösungen sind indes ohne Erwärmung zu bereiten um Zersetzung des Aristols zu vermeiden. Der Jodgehalt des Aristols beträgt 45,8 Procent.

Aristol dient als Ersatz des Jodoforms, vor welchem es den Vorzug der Geruchlosigkeit besitzt. Zwar kommen ihm in Pulver oder Salbenform antibacterielle Eigenschaften nicht zu, indessen hat es sich sowohl in der chirurgischen Praxis wie bei Hautkrankheiten bis jetzt gut bewährt.

Carvacrol, $C_{10}H_{13} . OH$ (Oxycymol, β-Cymophenol), entsteht durch moleculare Umlagerung des Carvols, bei 3 bis 4stündigem Kochen desselben mit glasiger Phosphorsäure. Es wird ferner gebildet beim Schmelzen von Cymolsulfosäure mit Kalihydrat und beim Erhitzen von Campher mit $^1/_5$ seines Gewichtes Jod. Das Carvacrol findet sich in den ätherischen Oelen von Origanum hirtum und anderer Origanumarten, von Satureja hortensis und von Satureja montana, in den spanischen (50 bis 60 Procent) und in einigen deutschen und französischen Thymianölen (neben Thymol), sowie vielleicht auch in dem Oel von Thymus serpyllum und der Curcumawurzel. Es bildet ein dickes, bei 20° C. erstarrendes, bei 233 bis 235° C. siedendes Oel von 0,983 specifischem Gewicht bei 15° C. Es ist optisch inactiv. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung grün.

II. Zweiatomige Phenole.

$$C_6H_4 \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$$

Brenzcatechin
Resorcin
Hydrochinon

Die zweiatomigen Phenole finden sich zum Theil fertig gebildet im Pflanzenreiche vor. Einige davon entstehen beim Schmelzen von Harzen mit Kalihydrat, sowie bei der Zersetzung gewisser Flechtensäuren. Künstlich werden sie erzeugt beim Schmelzen der Monohalogensubstitutionsproducte oder der Sulfosäuren einatomiger Phenole, sowie der Disulfosäuren oder der Halo-

genmonosulfosäuren des Benzols und seiner Homologen mit Kalihydrat. So liefern z. B. die Verbindungen

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\Cl\end{cases},\quad C_6H_4\begin{cases}OH\\SO_3H\end{cases},\quad C_6H_4\begin{cases}SO_3H\\SO_3H\end{cases}\text{ und } C_6H_4\begin{cases}Cl\\SO_3H\end{cases}$$

beim Schmelzen mit Kalihydrat sämmtlich Dioxybenzol: $C_6H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$.

Bei diesen Schmelzprocessen entstehen nicht immer die den Ausgangsmaterialien entsprechenden zweiatomigen Phenole, da häufig hierbei eine moleculare Umlagerung stattfindet. So liefert z. B. die Ortho-, Meta- und Para-Brombenzolsulfosäure: C_6H_4 Br. SO_3H, beim Schmelzen mit Kalihydrat nur Resorcin, d. h. Metadioxybenzol: $C_6H_4(OH)_2(1,3)$.

Die zweiatomigen Phenole können auch durch Diazotirung der Amidoverbindungen der einatomigen Phenole, sowie durch Destillation der aromatischen Dioxysäure mit Aetzkalk erhalten werden.

Die der Parareihe angehörenden zweiatomigen Phenole liefern bei der Oxydation die um zwei Atome Wasserstoff ärmeren Chinone, z. B.:

$$\underset{\text{Hydrochinon}}{C_6H_4(OH_2} + O = H_2O + \underset{\text{Chinon.}}{C_6H_4O_2}$$

Brenzcatechin: $C_6H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$ (1,2), (Orthodioxybenzol, Pyrocatechin, Pyrocatechinsäure, Oxyphensäure). Das Brenzcatechin findet sich in geringer Menge in den grünen Blättern des wilden Weines, in den gelben Rübenblättern, im Rohzucker, in dem Extracte verschiedener Gummibäume, in verschiedenen Kinosorten und im rohen Holzessig (0,1 bis 0,2 Procent). Als Brenzcatechinschwefelsäure: $C_6H_4\begin{cases}O.SO_3H,\\OH\end{cases}$ kommt es im pathologischen Harn und im Pferdeharn vor.

Das Brenzcatechin entsteht bei der trockenen Destillation des Catechu, des Kino, der Protocatechusäure, der Moringerbsäure, der Kaffeegerbsäure, sowie verschiedener anderer eisengrünender Gerbsäuren.

Zur Darstellung des Brenzcatechins erhitzt man in einer geräumigen Retorte gepulvertes Catechu oder Kino rasch über ihren Schmelzpunkt und verdichtet die Dämpfe in einer gut gekühlten Vorlage. Beim Verdunstenlassen der resultirenden braunen Flüssigkeit bei 25 bis 30° C. scheiden sich allmählig Krystalle aus, welche durch Pressen zwischen Fliespapier und daraufolgende Sublimation zu reinigen sind.

In grösserer Menge lässt sich das Brenzcatechin durch Einleiten von Jodwasserstoff in Guajakol, den von 200 bis 205° C. siedenden Antheil des Buchentheerkreosots, welches man in einer Retorte im Oelbad auf 200° C. erhitzt, darstellen.

Das Brenzcatechin sublimirt in weissen, glänzenden, bitter schmeckenden, schwach riechenden, rhombischen Blättchen. Aus Lösungsmitteln krystallisirt es in kurzen, säulenförmigen Krystallen. Es schmilzt bei 104° C. und siedet bei 240 bis 245° C. In Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung grün. Durch Zusatz von wenig Natriumcarbonat oder Ammoniak geht die Färbung in violett über. Die Lösungen in Kalilauge oder Ammoniak färben sich zunächst an der Luft grün, dann braun und schliesslich schwarz. Bleiacetat erzeugt in der wässerigen Brenzcatechinlösung einen weissen Niederschlag: $C_6H_4O_2Pb$. Die Lösungen edler Metalle werden schon in der Kälte, alkoholische Kupferlösung jedoch erst in der Siedehitze durch Brenzcatechin reducirt.

Guajakol (Brenzcatechinmethyläther), $C_6H_4<^{OCH_3\ (1)}_{OH\ \ (3)}$. Das durch Destillation von Buchenholztheer gewonnene Kreosot des Arzneibuches gilt seit

langer Zeit als ein geschätztes Heilmittel; gewisse Erfolge bei der Behandlung der Phthisiker haben die Aufmerksamkeit der Aerzte diesem Mittel neuerdings wieder in erhöhtem Masse zugewendet.

Indessen das Kreosot ist kein einheitlicher Körper, es besteht vielmehr im Wesentlichen aus: Guajakol $C_6H_4(OH).CH_3$ (1:2), Kresolen $C_6H_4(OH_3).OH$ und Kreosol $C_6H_3 . CH_3 . OCH_3 . OH$.

Von diesen drei Verbindungen ist in dem Kreosot des Arzneibuches das Guajakol zu etwa 60 bis 90% enthalten.

Das Bestreben der heutigen Medicin, mit möglichst reinen und einheitlichen Arzneistoffen zu operiren, führte Sahli zu dem Vorschlage, an Stelle des Kreosotes dessen wirksamen Bestandtheil, das reine Guajakol, in der Therapie zu verwenden.

Bei der Destillation des Buchenholztheerkreosotes werden die zwischen 200 bis 205° C. übergehenden Antheile als „Rohguajakol" gesammelt. Man schüttelt dasselbe zur Entfernung stark saurer Producte mit mässig starkem Ammoniak wiederholt aus und fractionirt nochmals. Die niedrig siedende Hauptfraction wird in dem gleichen Volumen Aether gelöst und mit einem kleinen Ueberschuss einer sehr concentrirten alkoholischen Lösung von Kalihydrat versetzt. Es scheidet sich hierbei das in Aether unlösliche Guajakolkaliumsalz ab. Man sammelt, wäscht es mit Aether gut aus, krystallisirt es aus Alkohol um und zerlegt es mit verdünnter Schwefelsäure, worauf das in Freiheit gesetzte Guajakol nochmals rectificirt wird.

Das Guajakol bildet eine farblose, etwas lichtbrechende Flüssigkeit, von stark aromatischem, nicht unangenehmem Geruche. Es siedet bei 200 bis 202° C., sein specifisches Gewicht ist bei 15° C. 1,117. In Wasser ist das Guajakol sehr schwer (1:200), in Alkohol und Aether dagegen leicht löslich. Die wässerige Lösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid missfarbig, die alkoholische Lösung dagegen nimmt auf Zusatz von sehr wenig Eisenchlorid rein blaue Färbung an, welche durch weiteren Zusatz von Eisenchlorid smaragdgrün wird.

Seiner chemischen Zusammensetzung nach ist das Guajakol der Monomethyläther des Brenzcatechins:

$$C_6H_4<^{OH\ (1)}_{OH\ (2)} \qquad C_6H_4<^{OCH_3\ (1)}_{OH\ \ (2)}$$

Brenzcatechin — Guajakol.

Da in demselben noch eine im Benzolkern stehende OH-Gruppe vorhanden ist, so verhält es sich starken Basen gegenüber wie ein einatomiges Phenol. Thatsächlich bildet es auch mit Kali- oder Natronlauge, in denen es sich löst, entsprechende Salze: $C_6H_4(OCH_3)OK$ und $C_6H_4(OCH_3)ONa$; aber diese Verbindungen sind sehr unbeständig und werden z. B. schon durch viel Wasser zerlegt.

Sogenanntes käufliches Guajakol enthält nur etwa 35% Guajakol, dagegen erhebliche Mengen Phenol. Es ist daher von besonderer Wichtigkeit, nur absolut reines, medicinales Guajakol zum Arzneigebrauche zu verwenden.

Nachdem in den letzten Jahren durch Fraentzel und Sommerbrodt zur Behandlung der Phthise das Kreosot warm empfohlen worden war, schlug Sahli vor, an Stelle des niemals einheitlichen Kreosotes dessen Haupt- und wirksamen Bestandtheil, das Guajakol, zu benutzen.

Dem gleichen Zwecke dienen verschiedene Guajakol-Verbindungen (Guajakolester) u. zw.: das Guajakolbenzoat oder Benzosol (s. S. 250), der Benzoesäureester des Guajakols; ferner:

Das **Guajakolsalicylat** (Guajakolsalol, Salicylsäure-Guajakyläther *Guajacolum salicylicum*, $C_6H_4<^{OH}_{COH}>C_6H_4O_3$, ein weisser, krystallinischer, geruch- und geschmackloser Körper vom Schmelzpunkt 65°, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Chloroform.

Das **Guajakolcarbonat** (kohlensaurer Guajakyläther, *Guajacolum carbonicum*) $CO(OC_6H_4OCH_3)_2$. Zu seiner Darstellung leitet man in eine Lösung von Guajakol (2 Mol.) in Natronlauge langsam gasförmiges Chlorkohlenoxyd (1 Mol.), wodurch sich das Carbonat abscheidet, das mit Soda und Wasser gewaschen und aus Alkohol krystallisirt wird. — Weisses, krystallinisches, geruch- und geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver. In kaltem Weingeist ist es etwas löslich, leicht in heissem, ferner in Aether, Chloroform und Benzol. In Glycerin und fetten Oelen ist es sehr wenig löslich. Schmelzpunkt 78 bis 84° C. Wird durch den Harn als Guajakylschwefelsäure abgeschieden.

Das **Styracol**, Zimmtsäureguajakolester, $C_6H_5 . CH = CH . COO . C_6H_4 . OCH_3$, durch Einwirkung von Guajakolnatrium auf Cinnamylchlorid entstehend, bildet farblose, bei 130° schmelzende Nadeln, fast unlöslich in Wasser, löslich in Chloroform, Alkohol, Aceton.

Die **Guajakolcarbonsäure** (*Acidum guajacolo-carbonicum*), $C_6H_3 \begin{cases} COOH \\ OH \\ OCH_3 \end{cases} + 2\ H_2O$, durch Sättigen von Natriumguajakol mit Kohlensäure in der Kälte, Erhitzen der Mischung auf 100° und Behandeln des Reactionsgemisches mit Mineralsäuren erhalten, bildet ein weisses, krystallinisches, sauer reagirendes Pulver, geruchlos, bitter schmeckend, ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Bicarbonatlösung. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 148—150°. Die kalte, wässerige Lösung färbt sich mit Eisenchloridlösung rein blau. Erhitzt zerfällt sie in Kohlensäure und Guajakol.

Resorcin (Metadioxybenzol), $C_6H_4 \begin{cases} OH \\ OH \end{cases} (1,3)$. Wurde 1864 zuerst von Hlasiwetz und Barth durch Schmelzen von Ammoniacum, Asa foetida, Galbanum und einer Reihe anderer Harze mit Kalihydrat gewonnen und aus diesem Grunde Resorcin (d. i. Orcinum resinae) genannt. Später wurde es auch durch Schmelzen von Bromphenol und Phenolsulfonsäure mit Kalihydrat und durch trockene Destillation des Brasilienholzextractes erhalten. Die so gewonnenen Mengen waren jedoch nur geringe, und erst seit man es von der Benzodisulfonsäure ausgehend darstellte, ist seine Verwendung in grösseren Quantitäten möglich geworden.

Das Resorcin bildet farblose, tafel- oder säulenförmige Krystalle von kaum merklichem (urinösem) Geruch und unangenehmem, süsslich kratzendem Geschmack; es siedet bei 276° und schmilzt in reinem, wasserfreiem Zustande bei 118° (Deutsches Arzneibuch Schmelzpunkt 110—119°). In Wasser, Weingeist und in Aether ist es leicht und reichlich, in kaltem Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff dagegen kaum löslich. Die wässerige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett und reducirt ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen unter Schwärzung. Erhitzt man 0,2 *g* Resorcin mit 0,2 *g* Phtalsäureanhydrid einige Minuten bis zum Schmelzen, so erzeugt die Schmelze (Fluoresceïn) in mit Natronlauge alkalisch gemachtem Wasser intensive, gelbgrüne Fluorescenz.

In seiner Wirkung steht das Resorcin der Carbolsäure sehr nahe, doch besitzt es nicht die eminent toxischen Eigenschaften derselben.

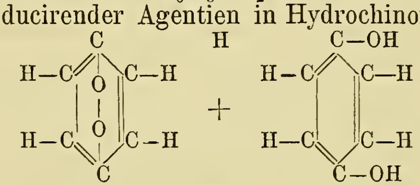
Das Resorcin wird, falls es innerlich gereicht wurde, zum Theil als solches, zum Theil in Form von Aetherschwefelsäure durch den Harn wieder ausgeschieden. Der Harn ist entweder direct dunkel gefärbt, oder er färbt sich doch sehr bald an der Luft dunkel. Zum Nachweis des Resorcins concentrirt man den Urin auf etwa 500 *ccm*, filtrirt, säuert das Filtrat mit Schwefelsäure an und kocht, um die Aetherschwefelsäuren zu zersetzen, kurze Zeit. Man schüttelt dann mit Aether aus, löst den Verdampfungsrückstand in wenig Wasser, erwärmt zur Reinigung mit kohlensaurem Baryt, entfärbt die Lösung mit Thierkohle und dunstet sie ein. Den Rückstand reinigt man nochmals mit Thierkohle und prüft ihn dann mittels der angegebenen Reactionen auf Resorcin.

Dijodthioresorcin, $C_6J_2(S . S)(OH)_2$, durch Einwirkung von Jod in alkoholischer Lösung auf Thioresorcin erhalten, bildet ein braunes amorphes, in Wasser unlösliches, in Weingeist lösliches Pulver. Dient als Antisepticum.

Trinitroresorcin, Styphninsäure, Oxypikrinsäure, $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$, entsteht beim Erwärmen von Resorcin mit selbst sehr verdünnter Salpetersäure, bei Behandlung vieler pflanzlicher Producte (Fernambukholzextract, Asa foetida, Ammonakgummi etc.) mit Salpetersäure. Dargestellt wird es aus Resorcindisulfonsäure durch Nitrirung anfänglich mit schwächerer, später mit concentrirter, endlich mit rauchender Salpetersäure. Es bildet grosse, gelbe, hexagonale Krystalle, die in Wasser, auch in warmem, nur schwierig, leicht dagegen in Alkohol und Aether löslich sind.

Hydrochinon (Para-Dioxybenzol), $C_6H_4(OH_2)_2$ 1:4, wurde zuerst von KÖHLER durch trockene Destillation von Chinasäure, dann bei der Reduction von Chinon erhalten. Es bildet sich ferner aus dem Arbutin, welches durch Behandeln mit verdünnten Säuren oder Fermenten in Hydrochinon und Zucker gespalten wird. Gegenwärtig wird es ausschliesslich vom Chinon bez. Anilin ausgehend gewonnen und zwar (nach NIETZKI) wie folgt: In eine kalt gehaltene Lösung von 1 Theile Anilin in 8 Theilen Schwefelsäure und 30 Theilen Wasser trägt man in kleinen Portionen $2^1/_2$ Theile gepulvertes Kaliumbichromat ein. Hierauf fügt man Alkalisulfit hinzu, filtrirt und schüttelt mit Aether aus. Nach dem Abtreiben des Aethers hinterbleibt Hydrochinon, welches durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wird.

Durch Oxydation des Anilins $C_6H_5NH_2$ bildet sich Chinon $C_6H_4O_2$, welches durch Einwirkung reducirender Agentien in Hydrochinon $C_6H_4(OH)_2$ übergeht:



Chinon. H Hydrochinon.

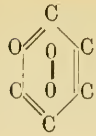
Hydrochinon krystallisirt aus wässrigen Lösungen in langen farblosen, hexagonalen Prismen, die bei 169° C. schmelzen und beim vorsichtigen Erhitzen unzersetzt sublimiren. Das Sublimat bildet monokline Blättchen. In kaltem Wasser ist es schwierig löslich, leicht löslich dagegen in heissem Wasser, in Alkohol und in Aether. Die wässrige Lösung schmeckt süsslich und enthält bei 15° C. fast 6 Th. (5·85 Th.) Hydrochinon. Sie reducirt Silbernitratlösung beim Erwärmen und FEHLING'sche Lösung schon in der Kälte.

Wässrige Hydrochinonlösungen bräunen sich an der Luft (durch Sauerstoffaufnahme) sehr bald, noch erheblich schneller geschieht dies bei alkalisch-wässrigen Lösungen. Eisenchlorid bringt in den wässrigen Lösungen im ersten Augenblicke Blaufärbung hervor, die bald in Gelb übergeht; auf weiteren Zusatz von Eisenchlorid scheiden sich cantharidenglänzende Krystalle von Chinhydron $C_{12}H_{10}O_4$ ab.

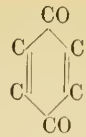
Seine arzneiliche Anwendung erfolgt auf Grund seiner antifermentativen und antipyretischen Eigenschaften. Der Vorteil des Mittels bestand früher darin, dass es wegen seiner nicht ätzenden Eigenschaften subcutan gegeben werden konnte. Hierbei ist aber nicht ausser Acht zu lassen, dass die Lösungen frisch bereitet sein müssen, da ältere gebräunte Lösungen ätzend wirken.

Die Ausscheidung des Hydrochinons durch den Harn erfolgt theils als freies Hydrochinon oder Chinhydron, theils in der Form von Aetherschwefelsäure. Hydrochinonharn ist blassgrün gefärbt und geht nach längerem Stehen in schwärzlichgrün über.

Chinon, $C_6H_4O_2$. Als Chinone bezeichnet man eine Anzahl aromatische Verbindungen, welche sich von den Kohlenwasserstoffen durch Ersatz zweier Wasserstoffatome durch zwei Sauerstoffatome ableiten. Es ist noch unentschieden, ob die beiden Sauerstoffatome durch je eine Affinitätseinheit unter sich gebunden sind (Formel 1) oder ob durch ihren Eintritt eine der vorhandenen doppelten Bindungen aufgehoben und hierdurch ein Diketon gebildet wird (Formel 2):



oder



I. II.

Durch reducirende Agentien werden die gewöhnlich gelb oder rothgefärbten Chinone durch Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff in farblose Hydrochinone verwandelt, die durch Behandlung mit Oxydationsmitteln leicht wieder Chinone liefern.

Das Chinon wird gebildet bei der Oxydation von Hydrochinon, Anilin, p-Phenylendiamin, p-Phenolsulfosäure, Benzidin, Chinasäure und anderen Benzolderivaten mit Braunstein und Schwefelsäure oder verdünnter Chromsäurelösung.

Zu seiner Darstellung destillirt man vorsichtig 1 Th. gepulverter Chinasäure mit 4 Th. Braunstein und 1 Th. Schwefelsäure, die zuvor mit $^1/_2$ Th. Wasser verdünnt ist. Sobald die Reaction beginnt, entfernt man das Feuer. Das Chinon destillirt unter starkem Schäumen mit Wasserdämpfen über.

Das Chinon bildet gelbe, durchdringend riechende, bei 116° C. schmelzende Blättchen, welche sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, sowie in Alkohol und Aether lösen. Es verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Orcin, $C_6H_3(CH_3)\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + H_2O$ (1, 3, 5), Dioxytoluol, findet sich fertig gebildet in vielen Flechten der Familien Roccella und Lecanora. Es bildet sich aus den in jenen Flechten vorkommenden Säuren, der Orsellinsäure, der Evernsäure, der Lecanorsäure, der Erythrinsäure, der Roccellsäure, beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit Aetzkalk. Es entsteht ferner beim Schmelzen von Aloë oder von Brom- und Chlortoluolsulfosäure, von Bromkresol und Bromtoluol mit Kalihydrat.

Das Orcin krystallisirt in farblosen, süss schmeckenden, monoklinen Prismen, welche im wasserhaltigen Zustand bei 58° C., im wasserfreien bei 170° C. schmelzen. Es siedet bei 290° C. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung blauviolett; Bleiessig erzeugt einen weissen Niederschlag. An der Luft färbt es sich allmälig roth. Chlorkalklösung ruft vorübergehend eine rothviolette Färbung hervor.

Kreosol (Homobrenzcatechin-Methyläther), $C_6H_3(CH_3)\begin{cases}OCH_3\\OH\end{cases}$, bildet neben Guajakol einen Hauptbestandtheil des Buchentheerkreosots. Es entsteht neben Guajakol bei der trockenen Destillation des Guajakharzes. Zur Reindarstellung des Kreosols versetzt man die ätherische Lösung des gegen 220° C. siedenden Antheils des Buchentheerkreosots mit concentrirter alkoholischer Kalilauge. Es scheidet sich hierdurch krystallinisches Kreosolkalium:

$$C_8H_8KO_2 + 2H_2O$$

ab, aus dem nach dem Auswaschen mit Aether-Alkohol das Kreosol durch Salzsäure abgeschieden werden kann.

Das Kreosol ist eine farblose, angenehm riechende, in Wasser kaum lösliche Flüssigkeit, die bei 221° C. siedet. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung dunkelgrün.

III. Dreiatomige Phenole.

$C_6H_3(OH)_3$

Pyrogallol,
Phloroglucin,
Oxyhydrochinon.

Pyrogallol, *Acidum pyrogallicum*, Pyrogallussäure, $C_6H_3(OH)_3$ (1, 2 3). Bereits Scheele (1785) beobachtete, dass die Gallussäure beim Erhitzen ein weisses, krystallinisches Sublimat liefert, welches jedoch lange Zeit für Gallussäure gehalten wurde, bis Gmelin und Braconnot auf die Verschiedenheit dieser beiden Körper aufmerksam machten und Pelouze die Beziehung derselben zu einander kennen lehrte.

Das Pyrogallol entsteht beim Erhitzen der Gallussäure für sich oder mit Wasser auf 200 bis 210° C. Es wird ferner gebildet beim Schmelzen von Hämatoxylin und von Chlorphenolsulfosäure mit Kalihydrat, sowie neben Gallussäure beim Erhitzen von Dijodsalicylsäure mit Kaliumcarbonat auf 150° C.

Das Pyrogallol bildet farblose, glänzende, neutral reagirende, bitter schmeckende, giftige Nadeln oder Blättchen, die leicht in Wasser, weniger leicht in Alkohol und Aether, schwer in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol löslich sind. Die wässrige Lösung reagirt neutral, beim Stehen an der Luft nimmt dieselbe jedoch unter Gelb- und Braunfärbung, saure Reaction an. Das Pyrogallol schmilzt bei 131° C. und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen ohne Zersetzung. Bei Gegenwart von Aetzalkalien absorbirt das Pyrogallol aus der Luft rasch Sauerstoff und zersetzt sich in Kohlensäure, Essigsäure und braune Substanzen. Aus Gold-, Silber und Quecksilbersalzen reducirt es die Metalle, indem es zu Essigsäure und Oxalsäure oxydirt wird. Mit reinem, oxydfreiem Ferrosulfat tritt in Pyrogallollösung nur eine weisse Trübung ein, oxydhaltige Eisenvitriollösung ruft dagegen eine blauschwarze, Eisenchlorid eine rothe Färbung hervor. Das Eisenchlorid wird hierbei zu Eisenchlorür reducirt; beseitigt man die hierbei freigemachte Salzsäure durch Calciumcarbonat oder Natriumacetat, so tritt Blaufärbung ein. Haut und Haare werden durch Pyrogallussäurelösung braun gefärbt.

Das Pyrogallol dient in der volumetrischen Analyse zur Absorption und Bestimmung von freiem Sauerstoff in Gasgemengen. Es wird ferner in der Photographie, sowie in der Cosmetik, zu letzterem Zweck meist im Verein mit ammoniakalischer Silberlösung, zum Färben der Haare verwendet.

Phloroglucin, $C_6H_3(OH)_3$ (1, 3, 5), entsteht beim Schmelzen von Phloretin, Hesperidin, Quercetin, Maclurin, Morin, Catechin, Scoparin, Filicin, sowie von Kino, Catechu, Drachenblut, Gummigutti etc. mit Kalihydrat. Auch durch Schmelzen von Phenol, Resorcin, Orcin und Benzoltrisulfosäure mit Natronhydrat wird Phloroglucin gebildet. Um es aus der Kali- oder Natronschmelze zu isoliren, löst man dieselbe in Wasser, säuert die Lösung mit Schwefelsäure an und schüttelt sie dann mit Aether aus. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Abdestilliren des Aethers einen Sirup, den man in Wasser löst und mit Bleiacetat fällt. Aus dem Filtrate erhält man nach der Entfernung des Bleies durch Schwefelwasserstoff durch Eindampfen das Phloroglucin. Am leichtesten wird das Phloroglucin durch Schmelzen von 1 Th. Resorcin mit 6 Th. Aetznatron erhalten, bis die stürmische Gasentwickelung nachlässt und die Masse chocoladenbraun gefärbt erscheint.

Synthetisch wird Phloroglucin erhalten durch längeres Erhitzen von Malonsäureäther (2 Mol.) mit Natrium (1 Atom) auf 145° C. und Schmelzen des hierbei resultirenden Phloroglucintricarbonsäureäthers: $C_6(OH)_3(CO \,.\, OC_2H_5)_3$ mit Kalihydrat.

Das Phloroglucin scheidet sich aus wässriger Lösung in farblosen, süss schmeckenden, rhombischen Krystallen aus, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten. An trockener Luft verwittern die Krystalle. Bei 100° C. werden sie wasserfrei. Das Phloroglucin schmilzt wasserfrei bei 219—220° C. und sublimirt ohne Zersetzung. In Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung tief violettroth. Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspahn wird durch Phloroglucinlösung roth gefärbt.

Oxyhydrochinon: $C_6H_3(OH)_3$ (1, 2, 4), entsteht beim Schmelzen von Hydrochinon mit Natronhydrat. Farblose, bei 140·5° C. schmelzende, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Eisenchlorid ruft eine bräunlichgrüne, durch wenig Sodalösung blau werdende Färbung hervor.

AD. KREUTZ.

Phosphor, *Phosphorus*, P = 31, drei und fünfwerthiges Nichtmetall aus der Stickstoffgruppe. — Phosphor wurde zuerst von BRANDT, dann von KUNKEL aus Harn abgeschieden, ein Jahrhundert später beobachtete JAHN das Vorkommen des Phosphors in den Knochen und SCHEELE gab die noch heute befolgte Gewinnungsmethode für Phosphor an. — Dieses Element findet sich in freiem Zustand nie in der Natur; die wichtigsten Mineralien, die Phosphor enthalten, sind Phosphorit, Apatit und Vivianit, ferner die Koprolithen. — Im thierischen Organismus kommt er als Calciumphosphat in den Knochen, ferner in complicirten organischen Verbindungen im Hirn, Eiweiss und Eigelb vor. — Seine Darstellung erfolgt durch Behandlung der weiss gebrannten Knochen mit Schwefelsäure und Erhitzen des so gewonnenen sauren Kalkphosphats mit Kohle. Zur Reinigung wird es entweder nochmals aus einer Eisenretorte destilirt, deren nach unten gebogener Hals in eine mit Wasser gefüllte Vorlage taucht, oder unter Wasser geschmolzen und durch Lederbeutel durchgepresst. Das Granuliren des Phosphors geschieht durch Schütteln mit warmem Weingeist, am besten unter Anwendung von Harnstoff, Zucker etc.

Der so gewonnene gelbe Phosphor ist eine wachsähnliche, durchscheinende, farblose bis weissgelbe Masse, bei mittlerer Temperatur weich und zäh, unter Wasser von 20° leicht schneidbar; bei 0° wird er brüchig, unter Wasser erhitzt schmilzt er bei 44° C, an der Luft erhitzt oder einem Druck ausgesetzt, entzündet er sich. In Wasser ist Phosphor nahezu unlöslich; doch zeigt mit Phosphor geschütteltes Wasser deutlich den Geruch und Geschmack dieses Körpers und leuchtet beim Schütteln mit Luft im Dunkeln. Er ist in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Aether, ferner in Schwefelphosphor, fetten und ätherischen Oelen löslich. An feuchter Luft zerfliesst er unter Aufnahme von Wasser und Sauerstoff; die entstehende Flüssigkeit enthält phosphorige Säure, Phosphorsäure und Unterphosphorsäure; in den auftretenden Dämpfen wurden Ozon, H_2O_2 und Ammonnitrit nachgewiesen. — Im Dunklen leuchtet Phosphor an der Luft, woher sein Name „Lichtträger" stammt. Er verbindet sich in der Kälte leicht und energisch mit Halogenen, bei geringem Erwärmen unter lebhafter Lichtentwicklung mit Sauerstoff. Aus vielen Metallsalzlösungen scheidet er Metalle, resp. Metallphosphide ab, worauf die Anwendung von Silbernitrat bei Phosphorbrandwunden beruht. — Wird ein warmer Gasstrom mit Phosphordampf beladen durch eine Röhre geleitet, so zeigt sich beim Austritt aus der Röhre eine grauweisse, nur bei schwachem Tageslicht erkennbare Phosphorescenzflamme, deren Temperatur von der des Gases nicht wesentlich verschieden ist. Entzündet man mit Phosphordampf beladenen Wasserstoff, so erhält man eine hellleuchtende Flamme, bei Anwesenheit kleinerer Phosphormengen dagegen einen deutlich grünen Lichtkegel im Inneren einer schwach leuchtenden Flamme. Diese Reaction wird zum Nachweis von elementarem Phosphor benützt. Ein anderer Nachweis besteht darin, dass bei einer Destillation mit Wasserdampf im Dunklen sich im Destillationsrohr bei Anwesenheit von Phosphor leuchtende Ringe bilden. — (Ueber physiologische Wirkungen des Phosphors und Behandlung der Phosphorvergiftung cfr. Band Pharmakologie, Artikel Phosphor.)

Ausser diesem gelben Phosphor kennt man noch einen rothen und einen metallischen Phosphor. — Der rothe Phosphor, auch amorpher Phosphor genannt, entsteht durch Erhitzen der gelben Modification bei Luftabschluss auf 250—300° C. Zur Reinigung wird die erhaltene Masse mit S_2C extrahirt

oder so lange mit Natronlauge gekocht, bis kein Phosphorwasserstoff mehr entwickelt wird. Ein glanzloses, rothes, amorphes Pulver, das im Dunkeln nicht leuchtet, in den Lösungsmitteln des gelben Phosphors unlöslich ist; bei der Destillation geht es in gewöhnlichen gelben Phosphor über. Es wird gewöhnlich als ungiftig betrachtet. — Metallischer Phosphor, durch Erhitzen von gelbem Phosphor mit Blei im zugeschmolzenen Glasrohr erhältlich, bildet schwarze, metallglänzende Krystalle, die noch viel geringere chemische und physiologische Activität aufweisen, als die rothe Modification. Farbe und Krystallgestalt sollen durch Verunreinigungen bedingt sein.

Anwendung findet hauptsächlich gelber Phosphor in der Zündhölzchenindustrie, als Rattengift, als Zusatz zur Phosphorbronze; selten mehr in der Medicin in Form des Oleum phosphoratum (Lösung von Phosphor in Ol. amygdalor.), Aether phosphoratus, Oleum Jecoris Aselli phosphoratum, oder als Phosphorpillen. Rother Phosphor dient zur Darstellung der Reibflächen für die schwedischen Zündhölzchen, während die Köpfchen ein Gemenge von Kaliumchlorat und Schwefelantimon oder Mennige enthalten; durch das Reiben wird der rothe Phosphor im geringen Ausmaasse in gelben verwandelt, der sich entzündet und die Entzündung auf das Köpfchen überträgt.

Von den Verbindungen des Phosphors sind für die medicinische Chemie hauptsächlich die mit Wasserstoff und die Säuren des Phosphors von Interesse.

Phosphorwasserstoffe sind drei bekannt; ein gasförmiger, ein flüssiger und ein fester.

1. Gasförmiger Phosphorwasserstoff, Phosphortrihydrür, PH_3, entsteht beim Erhitzen von gelbem Phosphor mit Natronlauge; dem entwickelten Gas ist etwas der Verbindung P_2H_4 beigemengt, wovon man es durch Waschen mit Alkohol befreien kann; geschieht dies nicht, so ist es selbstentzündlich, während reiner PH_3 nicht selbstentzündlich ist. In reiner Form erhält man das Phosphortrihydrür durch Zersetzung von Jodphosphonium mit Kalilauge als farbloses, giftiges Gas von äusserst widerlichem Geruch, das angezündet mit hellleuchtender Flamme zu P_2O_5 und H_2O verbrennt. PH_3 entwickelt sich auch bei der Fäulnis phosphorhältiger organischer Substanzen, namentlich der Fische.

2. Flüssiger Phosphorwasserstoff, Phosphordihydrür, P_2H_4. Durch Abkühlen aus dem selbstentzündlichen Gase abgeschieden, bildet er eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die sich unter dem Einfluss des Sonnenlichtes in gasförmigen und festen Phosphorwasserstoff umwandelt.

3. Fester Phosphorwasserstoff, P_4H_2, wird als gelbrothes Pulver beschrieben, das sich bei 160° oder durch Stoss entzündet. Er soll sich auch bei der Zersetzung von Phosphorcalcium mittelst Salzsäure (die als Hauptproduct unreines Phosphortrihydrür liefert) in geringer Menge abscheiden.

Die Giftwirkung, namentlich der Phosphordämpfe, wird von vielen als Phosphorwasserstoffwirkung gedeutet.

Halogenverbindungen. Phosphorchloride (Chlorphosphor) sind 2 bekannt, ein Trichlorid und ein Pentachlorid.

Phosphortrichlorid, Phosphorchlorür, PCl_3, entsteht indem man trockenes Chlorgas über schwach erwärmten Phosphor leitet, wobei sich dieser entzündet, und das gebildete PCl_3 in einer gekühlten Vorlage aufgefangen wird. Farblose, lichtbrechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit, die bei 83·8° siedet. Bildet an feuchter Luft (mit Wasser) phosphorige Säure und Salzsäure: $PCl_3 + 3\,H_2O = H_3PO_3 + 3\,HCl$.

Phosphorpentachlorid, Phosphorchlorid, PCl_5, entsteht durch weitere Einwirkung von Chlor auf Phosphortrichlorid als krystallinische gelbe Substanz, die durch viel Wasser zu Phosphorsäure und Salzsäure zersetzt wird: $PCl_5 + 4\,H_2O = H_3PO_4 + 5\,HCl$. Mit wenig Wasser zerfällt es in Salz-

säure und Phosphoroxychlorid, $POCl_3$, eine farblose, stechend riechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit: $PCl_5 + H_2O = POCl_3 + 2HCl$.

Phosphorbromide sind ebenfalls 2 bekannt: Phosphortribromid (Phosphorbromür), PBr_3, und Phosphorpentabromid (Phosphorbromid), PBr_5, durch Einwirkung von Brom auf Phosphor zu erhalten. Ersteres bildet eine wasserhelle, an der Luft rauchende Flüssigkeit, letzteres eine citronnengelbe Masse.

Phosphorjodide gibt es 2: ein Phosphorjodid, PJ_2 oder P_2J_4, durch directe Vereinigung der beiden Componenten erhältlich, und Phosphortrijodid, PJ_3, beim Verdunsten einer Lösung von Phosphor und Jod in Schwefelkohlenstoff in rothen Krystallen erhältlich. Die Existenz eines Phosphorpentajodids, PJ_5, ist ebenfalls wahrscheinlich.

Phosphorsulfide sind mehrere bekannt. Man erhält sie durch vorsichtiges Zusammenschmelzen der berechneten Gewichtsmengen von Schwefel und amorphem Phosphor. Phosphortrisulfid, P_2S_3 und Phosphorpentasulfid, P_2S_5, sind die am besten untersuchten Sulfide. Sie bilden gelbliche, krystallinische Körper, die durch Wasser zersetzlich sind.

Phosphoroxyde. Man kennt zwei Oxyde des Phosphors, das Trioxyd, P_2O_3 und das Pentoxyd, P_2O_5.

Phosphortrioxyd, P_2O_3, entsteht durch Ueberleiten von trockener Luft über schwach erhitzten Phosphor. Es bildet eine weisse, hygroskopische, selbstentzündliche Masse oder farblose Nadeln, zersetzt sich mit Wasser unter Bildung eines tiefrothen Körpers oder liefert eine colloidale gelbe Lösung, die auf Säurezusatz rasch coagulirt. Die Lösung reagirt nicht sauer, die Verbindung ist demnach nicht das Anhydrid der phosphorigen Säure, wie früher angenommen wurde.

Phosphorpentoxyd, P_2O_5, Phosphorsäureanhydrid, entsteht unter blendender Lichterscheinung bei der Verbrennung von Phosphor in Sauerstoff oder Luft als weisser Rauch, der sich zu einer schneeigen Masse verdichtet; Luftverdünnung erleichtert die Entzündung, erhöhter Druck erschwert sie. Es bildet eine weisse, hygroskopische Masse, die sich beim Feuchtwerden leicht ballt, unter Glühhitze schmilzt und sublimirbar ist. Es tritt in einer krystallisirten und in einer pulverigen Modification auf, die ineinander leicht umwandelbar sind. In Wasser löst es sich unter Zischen und bedeutender Wärmeentwicklung zu Metaphosphorsäure. Es findet wegen seiner hygroskopischen Eigenschaften Anwendung als Trocknungsmittel für Gase etc.

Phosphorsäuren. Die eigentlich so genannten Phosphorsäuren leiten sich vom Phosphorpentoxyd P_2O_5 durch Addition von Wasser ab. Letzteres, deshalb auch Phosphorsäureanhydrid genannt, löst sich in Wasser unter Zischen und bedeutender Wärmeentwicklung zur Metaphosphorsäure PO_3H auf. Dieselbe ist auch als glasige, eisige Phosphorsäure, *Acidum phosphoricum glaciale* bekannt. Sie bildet eine hygroskopische, weisse, trübe, glasartige Masse, die in Wasser leicht zu einer sauer reagirenden und schmeckenden Flüssigkeit löslich ist, welche Eiweisslösungen coagulirt. Ihre Salze, die Metaphosphate geben mit Silbernitrat einen weissen, in Salpetersäure löslichen Niederschlag der Zusammensetzung PO_3Ag. — Käufliche Metaphosphorsäure enthält oft Magnesium und Natriumsalze und ist dann in Wasser sehr schwierig löslich. Wird die wässerige Lösung der Metaphosphorsäure erwämt, so geht sie unter Wasseraufnahme in Orthophosphorsäure über: $PO_3H + H_2O = PO_4H_3$.

Orthophosphorsäure, Phosphorsäure schlechweg genannt, *Acidum phosphoricum*, PO_4H_3, bildet als Calciumsalz einen Hauptbestandtheil der Knochen, ferners ist sie in Verbindung mit Glycerin im Lecithin enthalten. Zur Darstellung derselben überlässt man entweder Phosphorstangen an feuchter Luft der Autoxydation, wobei man ein Gemisch von Phosphorsäure, phospho-

riger Säure und Unterphosphorsäure erhält *(Acidum phosphoricum per deliquium),* oder man zersetzt Knochen mit Schwefelsäure *(Acidum phosphoricum ex ossibus),* wobei man stets eine calciumphosphathältige Säure erhält, oder endlich man oxydirt gelben Phosphor mit mässig concentrirter Salpetersäure, nach Schrötter rothen Phosphor mit concentrirter Salpetersäure. Zur Darstellung der Phosphorsäure aus natürlichen mineralischen Phosphaten haben Colson und Houzé vorgeschlagen, dieselben mit Salzsäure zu extrahiren und das Filtrat mit Schwefelsäure zu fällen. — Zur Reinigung der Phosphorsäure löst und suspendirt man nach H. N. Warren Kupferphosphat in verdünnter Phosphorsäure und entfernt das Kupfer elektrolytisch; man erhält so leicht reine Phosphorsäure von der Dichte 1·75. Die concentrirte Phosphorsäure ist eine sirupdicke, wasserklare Flüssigkeit von deutlich saurem Geschmack und ebensolcher Reaction, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Schon in Mengen unter 0·5% soll Phosphorsäure die Fäulnis völlig verhindern. Die officinellen Phosphorsäuren sind 16—25%ige Lösungen der reinen Orthophosphorsäure in Wasser.

Die Phosphorsäure ist eine trihydrische Säure, d. h. sie enthält pro Molekül drei durch Metall ersetzbare Wasserstoffatome und gibt also drei Reihen von Salzen (PO_4R_3, PO_4HR_2, PO_4H_2R, wo R ein einwerthiges Metallatom bedeutet), die man der aufgeschriebenen Reihenfolge nach als neutrale (normale), $^1/_3$ saure und $^2/_3$ saure Orthophosphate bezeichnet. Diese Nomenclatur gibt nicht gleichzeitig die Reaction der Salze gegen Lakmus an, so reagirt z. B. das $^1/_3$ saure Natriumphosphat PO_4HNa_2 (das gewöhnliche Natrium phosphoricum der Apotheke) neutral, während das neutrale Salz PO_4Na_3 gegen Lakmus alkalisch reagirt. — Man bezeichnet dieselben Verbindungen in derselben Reihenfolge auch als Tri-, Di- und Monometallphosphate z. B. Na_2HPO_4 = Dinatriumphosphat. — Sowohl die freie Phosphorsäure, als die Mono- und Diphosphate verlieren beim Erhitzen Wasser; erstere geht dabei zunächst in Pyrophosphorsäure $P_2O_7H_4$ und dann in Metaphosphorsäure PO_3H über, die Monometallorthophosphate geben beim Erhitzen Metaphosphate, die Dimetallverbindungen Pyrophosphate.

Anwendung findet die Phosphorsäure in der Medicin hauptsächlich als kühlendes Getränk (mit Sirupen gemischt), in neuerer Zeit ist Glycerinphosphorsäure (weil dieselbe ein Spaltungsprodukt des Lecithins bildet), zur Einverleibung von Phosphor in den menschlichen Organismus empfohlen worden. — Die Phosphate, namentlich die löslichen, spielen eine grosse Rolle in der Ernährung der Pflanzen und müssen dem Boden, falls sie in nicht genügender Menge vorhanden sind, durch Düngung zugeführt werden. Dazu dienen hauptsächlich die sogenannten Superphosphate, die durch Behandeln von Knochenmehl, Thomasschlacke etc. mit Schwefelsäure erhalten werden.

Nachweis von löslichen Phosphaten. In neutraler Lösung geben dieselben mit Silbernitrat einen gelben Niederschlag von Trisilberphosphat, der sowohl in Salpetersäure, als auch in Ammoniak löslich ist. — In saurer, namentlich stark salpetersaurer Lösung entsteht mit molybdänsaurem Ammon, besonders leicht beim Erwärmen auf 40—50° C ein gelber Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammon; Zugabe von Ammonnitrat befördert die Ausscheidung des Niederschlages. — In alkalischer Lösung wird Magnesiamischung ($MgCl_2$ mit NH_3 gefällt und hierauf mit Chlorammon versetzt, bis der entstandene Niederschlag sich wieder völlig gelöst hat) angewendet, dieses Reagens erzeugt einen weissen Niederschlag von Ammoniummagnesiumphosphat NH_4MgPO_4, der auch zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure dient. — Zur Auffindung kleiner Mengen Phosphorsäure erhitzen Thénard und Vauquelin die trockene Substanz im Glasrohre mit Kalium bis zum Schmelzen; dadurch entsteht Phosphorkalium; nach Wegnahme des überschüssigen Kaliums mittelst Quecksilber entwickelt sich beim Auf-

blasen feuchter Luft auf die Schmelze der an seinem ekelhaften Geruch leicht kenntliche Phosphorwasserstoff. — Zur quantitativen Bestimmung wird die Phosphorsäure zumeist in der Form von Ammoniummagnesiumphosphat ausgeschieden und dieses durch Glühen in Magnesiumpyrophosphat $P_2O_7Mg_2$ übergeführt. Auch eine titrimetrische Tüpfelmethode mit Uranlösung unter Anwendung von Ferrocyankalium als Indicator ist im Gebrauch.

Ausser Meta- und Orthophosphorsäure kennt man noch eine sogenannte Pyrophosphorsäure $P_2O_7H_4$ (Acidum pyrophosphoricum), die durch Erhitzen der Orthophosphorsäure auf 200 – 300° C entsteht. Es ist eine krystallinische, wasserlösliche Masse, die beim längeren Erwärmen mit Wasser wieder in Orthosäure übergeht. Ihre Salze, die Pyrophosphate, geben ähnlich den Metaphosphaten mit NO_3A_2 einen weissen, in Salpetersäure und Ammoniak löslichen Niederschlag; die freie Säure vermag Eiweiss nicht zu coaguliren.

Ausser diesen eigentlichen, von P_2O_5 ableitbaren Phosphorsauren, gibt es noch eine Reihe anderer Säuren des Phosphors; zu diesen gehören:

Phosphorige Säure (PO_3H_3), gewöhnlich durch Zersetzung von Phosphorchlorür (PCl_3) mit Wasser erhalten; farblose krystallinische Masse, die an feuchter Luft zerfliesst; schmilzt bei 70° und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen in Phosphortrihydrür und Orthophosphorsäure. Bei langem Stehen an der Luft nimmt sie Sauerstoff auf und wandelt sich in PO_4H_3 um; übt reducirende Wirkungen aus. Sie verhält sich Metallen gegenüber als zweibasische Säure; ihre Salze (Phosphite) sind an der Luft haltbar und kräftige Reductionsmittel.

Unterphosphorige Säure, PO_2H_3, ist eine sirupöse Flüssigkeit von stark saurer Reaction, die so stark reducirend wirkt, dass sie Schwefelsäure in SO_2, selbst in Schwefel umwandelt; aus vielen Metallsalzlösungen scheidet sie die elementaren Metalle ab; Beim Erwärmen zerfällt sie zu PH_3 und PO_4H_3; an der Luft nimmt sie Sauerstoff auf und geht in PO_4H_3 über. — Ihre Salze, die Hypophosphite, entstehen beim Erhitzen von gelbem Phosphor mit Laugen; sie sind ausgezeichnete Reductionsmittel und zerfallen beim Erhitzen unter Entwicklung von PH_3 und Rücklassung von Metallphosphiden oder Metallpyrophosphaten.

Unterphosphorsäure, PO_3H_2, ist eine sirupöse Flüssigkeit, die nicht reducirend wirkt; sie ist in Wasser leicht löslich; beim Erhitzen dieser Lösung entsteht PO_4H_3 und PO_3H_3, woraus man geschlossen hat, dass die Unterphosphorsäure als gemischte Anhydrosäure der Phosphorsäure und der phosphorigen Säure aufzufassen sei. A. KWISDA.

Photographie. Die Photographie im Dienste der Medicin.

Die ausgibige Anwendung der Photographie in der medicinischen Wissenschaft lässt sich erst auf die letzten Jahre zurückführen. Wenn es auch selbst ein Arzt — Joh. H. SCHULZE — war, der 1727 die ersten photographischen Versuche machte, und wenn auch durch die rüstig vorwärtsschreitenden Naturwissenschaften, die Photographie in ihren feineren Details ergründet und die Technik hoch ausgebildet werden konnte, der grösste und besonders der „leitende“ Theil der medicinischen Welt verhielt sich sehr zurückhaltend gegen diese Hilfswissenschaft.

Die Thatsache aber, dass die Photographie uns jeden Gegenstand naturgetreu wiedergibt, d. h. ohne dass subjective Anschauungen wie z. B. durch den idealisirend wirkenden Zeichenstift des Zeichners hineingetragen werden können, musste doch endlich durchdringen, und es erfreuen sich heute alle medicinischen Disciplinen der regen Unterstützung der Photographie, welche „die allgemeine unbestechliche Protokollführerin der Naturwissenschaften, der unanfechtbare, unparteiische und sichere

Zeuge" für jede, besonders in der Einsamkeit gemachte wissenschaftliche Untersuchung genannt werden muss.

Die Anwendung der Photographie in der Anatomie setzt in erster Linie genaue Kenntnis der allgemeinen photographischen Technik voraus. Aber auch hier wird derjenige, der nur diese beherrscht, kaum befriedigende Resultate geben können. Die Herstellung guter Objecte ist eine der ersten Hauptbedingungen. Das Präparat muss tadellos resp. gut erhalten sein, wenn wir eine zu verwerthende Photographie anatomischer Gegenstände herstellen wollen. Besondere Schwierigkeiten bieten die Aufnahmen frischer anatomischer Präparate, wir nennen Gehirn, Lunge, Tumoren etc. etc. Man wird der Wahrheit am nächsten kommen, wenn man frische makroskopische Präparate in der Lage aufnimmt, die am meisten der natürlichen im Körper entspricht. Es wird deshalb zunächst an eine senkrechte Aufnahme zu denken sein. SOMMER [1]) hat auf die Wichtigkeit derartiger Aufnahmen für das Gehirn bereits hingewiesen. Neuerdings beschreibt uns FLATAU [2]) eine Vorrichtung, die durchaus zu derartigen Aufnahmen geeignet ist.

Diese Vorrichtung besteht aus drei Theilen:

1. aus einem grossen runden Stativkopf aus Holz mit einem Loch für das Objectiv;
2. aus zwei Zwingerschrauben;
3. aus einem Metallrohr, in welchem ein Metallstäbchen aus- und eingeschoben und mit einer Schraube in jeder beliebigen Länge festgehalten werden kann.

Der Stativkopf stellt ein rundes hölzernes Brett dar, dessen obere Fläche mit Tuch bedeckt ist, während die untere mit den gewöhnlichen Metallstiften zur Befestigung der Stativbeine versorgt ist. Die Grösse seines Durchmessers entspricht der Grösse der Camera.

Entsprechend der Grösse des Objectivs und der Zahl der am Objectivbrett befindlichen kleineren Schrauben müssen an den entsprechenden Stellen des Stativkopfes Löcher gemacht werden. Nachdem das Stativ gestellt ist, wird die Camera in eine senkrechte Stellung gebracht, indem ihr Vordertheil (mit dem Objectiv) auf die obere (mit Tuch bedeckte) Seite des Stativkopfes aufgelegt wird, und mit zwei Zwingerschrauben von beiden Seiten an den letzteren befestigt. Dann wird der Hintertheil (mit der Visierscheibe) der Camera von dem Vordertheil entfernt, so dass er bei diesem Ausziehen sich nach oben bewegt. Es sei bemerkt, dass man sich hier wegen der geringen Entfernung des Präparates vom Objectiv einer Camera mit doppeltem Balgenauszug bedienen muss. Der Photographierende steht auf einem hohen Stuhl oder auf einem Tische und stellt das Präparat ein. Das Präparat selbst, welches auf einem Brette oder Teller liegt, soll am besten auf einen Drehstuhl kommen, damit man es nach Bedarf dem Object nähert oder entfernt; wenn derselbe nicht vorhanden ist, so kann man statt dessen unter den Teller verschiedene Gegenstände unterlegen oder wegnehmen. Man könnte die Beine des Stativs verschieben, dies ist aber zu umständlich und zeitraubend. Nachdem die Einstellung erfolgt ist, befestigt man die oberen (in dieser senkrechten Lage der Camera die vorderen) Kanten des vorderen und hinteren Theiles der Camera mit dem Schiebstäbchen. Es befindet sich nämlich an den meisten Cameras ein Knopf an der oberen Kante des Vordertheiles und ein entsprechendes Loch in der oberen Kante des Hintertheiles; das Loch des Metallröhrchens wird nun auf den Knopf des Vordertheiles aufgesetzt; die Spitze des verschiebbaren Stäbchens in das Loch an oberer Kante des Hintertheiles; nachdem die Visierscheibe horizontal gestellt wird, wird das Stäbchen

[1]) Intern. medcin. photogr. Monatsschr. 1895 p. 197.
[2]) Ibidem 1895 p. 96.

in der entsprechenden Länge mit einer Schraube befestigt, und die Camera steht dann fest. Nun erfolgt die Einsetzung der Kassette und die photographische Aufnahme selbst.

Was die Combination von Gehirn- und Schädelbild betrifft*), so wird das Schädeldach vom fixierten Schädel erst abgenommen, nachdem die Aufnahme desselben von oben schon gemacht ist. Nun wird vorsichtig das Schädeldach abgenommen, die Dura, so weit sie freiliegt, abgezogen, was bei einiger Uebung meist ohne jede Lageveränderung des Gehirnes gelingt. Nothwendig ist die Entfernung der Arachnoidea nicht, man erhält jedoch danach viel schönere photographische Bilder. Allerdings muss der Hauptgesichtspunkt festgehalten werden, dass das Gehirn durchaus keine Lageveränderung erleiden soll.

Nach unveränderter Beibehaltung der ersten Stellung der Camera wird nun an zweiter Stelle das Bild der Gehirnoberfläche aufgenommen. Die Combination der völlig gleich grossen Bilder kann in verschiedener Weise geschehen. Am einfachsten ist es, zwei Papierbilder zu machen und, nachdem man sie zur Deckung gebracht hat, die Nähte des Schädeldaches, ferner Exostosen, Emmissarien u. s. w. auf das Gehirnbild durchzuzeichnen.

Zu berücksichtigen ist, dass die optische Projection in den abschüssigen Theilen der photographierten Gehirn- und Schädelwölbung eine Fehlerquelle enthält. Verwerthbar sind bei der genannten Einstellung nur die Projectionen der mehr nach oben gekehrten Partien.

Man wird jedoch dieselbe durch Veränderung der Schädeleinstellung auch für andere Aufgaben der craniocerebralen Photographie leicht verwenden können. Zunächst kann z. B. sofort die Verkleinerung des Gehirnes im Schädel bei Paralytischen durch Aufnahme von der Seite der Combination der Bilder leicht sichtbar gemacht werden.

Katz**) hat kürzlich ein Verfahren angegeben, um makroskopische anatomische Präparate, speciell des Gehörorgans durchsichtig zu machen.

Katz benutzte zu diesen Versuchen Schläfenbeine, welche er ca. 4—6 Wochen in Chromessigsäure und in Osmiumsäure brachte (0·25 Acid. chronic., 0·5 Eisessig, 0·25 Osmiumsäure auf 100·0 Aqua). Dadurch werden die Nerven nach einiger Zeit ziemlich intensiv und markant blaugrün gefärbt und das hat den grossen Vortheil, dass man sich dadurch viel besser orientieren kann. Wenn man dann die gehärteten Präparate auswäscht und in ca. 20 proc. Salpetersäure bringt, so sind sie nach ca 14 Tagen entkalkt. Katz hat früher Salzsäure und Chlorpalladium genommen, hat sich aber überzeugt, dass diese Entkalkungsflüssigkeit die markante grüne Färbung der Nerven etwas abschwächt. Katz verwendet daher jetzt nur Salpetersäure. Sind die Präparate entkalkt, so wäscht er sie wieder aus und bringt sie für einige Zeit in 90 proc. Spiritus und nachher in absoluten Alkohol, d. h. vorher schneidet er die wesentlichen Stücke heraus, die ein akustisches Interesse bieten, also Trommelfell mit Gehörknöchelchen, Hammer, Ambos, Kuppelraum u. s. w., in der zweiten Hälfte liegt das ganze Labyrinth mit den halbzirkelförmigen Kanälen, dem Vorhof, der Schnecke, dem Nerv. acusticus u. s. w.

Zu bemerken ist, dass alles überflüssige, besonders der Duraüberzug, vom Knochen entfernt werden muss, weil das die Transparenz schädigt. Nachdem die Präparate 3—4 Tage in absolutem Alkohol gelegen haben, bringt sie Katz für 24 Stunden in Xylol. Die Objecte dürfen wegen späterer Lupenbesichtigung nicht dicker als 1 *cm* sein. In letzter Zeit modificierte Katz diese Labyrinthpräparate in der Weise, dass er zuförderst den Steigbügel

---

*) v. Sommer l. c.

**) Int. med. phot. Mtschr. 1895 p. 169.

herausnimmt und eine solche frische Felsenbeinpyramide in Osmiumsäure bringt. Soll in pathologischen Fällen der Steigbügel erhalten werden, so kann man die Flüssigkeit durch den oberen halbzirkelförmigen Kanal mit einer PRAVAZ'schen Spritze injicieren. Es ist wesentlich, dass man die Osmiumsäure primär auf die frischen Stückchen und die Präparate in einen Glasbehälter bringt.

Der Schwerpunkt der Anwendung der Photographie in der Physiologie liegt in der Aufnahme von graphischen Darstellungen. MAREY war wohl der Erste, der die Photographie in physiologische Dienste stellte. v. KRIES hat z. B. den Tachographen angegeben, wodurch uns auf sehr einfache Weise ermöglicht ist, durch Photographie von Flammenbewegung für je einen Zeitpunkt den Zufluss und Abfluss des Blutes in einer Extremität anzugeben. Die Flamme wird dadurch photographiert, dass von ihr ein umgekehrtes reelles Bild auf einen Spalt von 0·25 *mm* Breite und durch diesen auf eine dicht dahinter befindliche lichtempfindliche Platte geworfen wird, die an dem Spalt sich vorbei bewegt. Die Mitte der Flammenbilder muss auf den Spalt fallen. Der Spalt wird erst bei Beginn der Versuche geöffnet, während auf dem Schieber aussen behufs genauer Einstellung der Flamme, der Spalt markiert ist. Der Spalt befindet sich in einer Kapsel, die lichtdicht über die rotierende Trommel gestülpt ist, so dass nur durch den Spalt Licht auf die darunter befindliche Trommelfläche fallen kann.

Brenner, Objectiv, Kapsel mit Spalt und Uhrwerk werden alle in einer eisernen Schiene (genaue Beschreibung des ganzen Apparates siehe physiologische Lehrbücher) in bestimmter Stellung befestigt und zwar so, dass das Flammenbild genau auf die Trommelfläche fällt: letztere wird mit lichtempfindlichem Papier überzogen, welches mittels Feder festgehalten wird. Aufsetzen und Abnehmen des Papiers ist natürlich im Dunkelzimmer vorzunehmen. Nach derartigen Principien lassen sich die verschiedenartigsten Registriermethoden modificieren, was natürlich grosse Vortheile mit sich bringt.

Mit der Angabe des Capillarelectrometers von LIPPMANN, ein Instrument, das leider lange Zeit unbeachtet blieb, war noch ein zweiter Weg gegeben, um die grosse Verwerthbarkeit der Photographie für die Physiologie zu beweisen. Das Capillarelectrometer besteht aus einem in eine feine Capillare ausgezogenen Glasrohr, dessen offene Spitze in ein mit verdünnter Schwefelsäure gefülltes Gefäss taucht. Auf dem Boden des letzteren, wie im Capillarrohr selbst befindet sich Quecksilber. Der mittelst Mikroskop zu beobachtende Stand des Meniscus im Capillarrohr wird photographisch aufgenommen. Auf diese Weise stellte MAREY Actionsströme des Herzens dar, BURDON-SANDERSON der neuerdings wieder seine Instrumente bedeutend vervollkommnete, photographierte Actionsströme der Muskeln und des Herzens. Vollendet sind die hierher gehörigen Aufnahmen von WALLER, der auch neuerdings auf dem internationalen Physiologencongress seine Instrumente und die damit erreichten günstigen Resultate demonstrierte. Auch EINTOVEN, BAYLISS und STARLING, ferner DELSAUX haben sich der Photographie in ihren hierher gehörigen Arbeiten bedient. Es unterliegt keinem Zweifel, dass die Photographie der Physiologie ein unschätzbares Hilfsmittel ist, denn bei der heutigen Vollkommenheit der Chronophotographie können ja selbst die äussersten Ansprüche bezüglich der photographischen Aufnahmen von raschen Oscillationen erfüllt werden.

Es ist hier nicht der Ort, auf die weiteren photographisch-physiologischen Versuche einzugehen, die MAREY u. A. bezüglich der Herzaction, Muskel- und Gelenksbewegungen etc. und RICHER über die Fortbewegung des Menschen überhaupt gemacht haben. Es handelt sich um chronophotographische Auf-

nahmen[1]), wobei die angewandten Apparate grosse Vollendung zeigen. Ferner gehören hierher die Untersuchungen von Braune und Fischer[2]), wie von Fischer allein über den Gang des Menschen und die Kniegelenksbewegungen. Diese Autoren haben im Dunkelzimmer gearbeitet, indem sie von vier Seiten von dem mittelst Geissler'schen Röhren beleuchteten Objecte Aufnahmen zu gleicher Zeit machten. Ferner haben sie an drei mit den bewegten Körpertheilen fix verbundenen Punkten Funkenstrecken angebracht, welche von einem gemeinsamen Rumkorff-Inductor gespeist wurden.

Zwei photographische Apparate, deren optische Axen horizontal und auf einander senkrecht standen, photographierten zugleich die Entladungen, deren Frequenz beiläufig 30 in 1 Secunde betrug. Aus den so gewonnenen Punktreihen konnte die Bewegung des Gelenkes construiert werden.

Im allgemeinen nimmt man an, dass die Photographie in der Pathologie Chirurgie, Dermatologie und Geburtshilfe sich mit der photographischen Technik überhaupt deckt. In vielen Fällen jedoch wird der Arzt, der mit Hilfe eines Photographen medicinische Photogramme herstellt, sehen, dass die Aufnahmen doch nicht so ganz nach seinem Wunsche ausgefallen sind, und dass erst dann die Photographien ganz zu seiner Zufriedenheit sind, wenn er selbst die Aufnahmen, ich möchte sagen mit ärztlichem Auge von a bis z überwacht hat. Auch hier möchte ich, wie an anderer Stelle trotz bemängelnder Kritik betonen, dass ein pathologischer Gegenstand schwerer aufzunehmen ist, wie ein normaler. Natürlich ist dies in Hinsicht der Stellung, Beleuchtung der in Betracht kommenden Feinheiten, die ja bei pathologischen Gegenständen viel mehr Beachtung und Scharfblick beanspruchen, zu verstehen. Dass die Linse pathologische Dinge gerade so in sich aufnimmt und zurückwirft wie normale, ist ja selbstverständlich.

Welche Dinge eignen sich nun in den erwähnten Disciplinen zur photographischen Aufnahme?

In der internen Medicin werden es besonders alle die Fälle sein, die mit temporären und bleibenden Veränderungen des äusseren Körpers einhergehen: Vitia cordis (Oedem), Nephritis (Ascites); dann die Erkrankungen, die mit oft äusserst rapider Abmagerung verknüpft sind. (Phthisis pulmonum Diabetes etc. Meningitis der Kinder); dann Morbus Basedowii (Exophthalmus); verschiedene Nervenkrankheiten (Hysterie, Epilepsie etc.) und anderes mehr. Wir verweisen auf den Atlas von Curschmann [3]) mit den aus der inneren Klinik zu Leipzig stammenden vortrefflichen Photographien. Die chronophotographische Aufnahme [4]) tritt bei allen Gangarten und überall dort in ihre Rechte, wo es sich darum handelt, von sich bewegenden Theilen des Menschen, von dem gehenden Mensch selbst, möglichst rasch viele Aufnahmen zu machen. Die grösste chronophotographische Leistung wurde durch das Edison'sche Kinetoscop erzielt, wobei mit einem Apparat, dessen Momentverschluss sich im raschesten Tempo öffnet und schliesst, die Reihenaufnahmen gemacht werden.[5])

In der Chirurgie sind es die Geschwülste in erster Linie, die ein dankbares Object zur Photographie ausmachen und wo das Photogramm den Status präsens bei Aufnahme der Krankengeschichte wesentlich unterstützt. Die Photographie lässt sich aber auch benutzen, um den Gang einer Operation (Lage des Patienten, Stellung der Assistenz etc.) weiteren Kreisen zu

---

[1]) Marey: Le mouvement, Paris pag. 270 ff. 1893. Richer: De la forme du corps en mouvement. Intern. med. photogr. Mtschr. 1895 Juni.

[2]) Braune und Fischer: Der Gang des Menschen. Leipz. 1891. S. Hirzel. dto: Die Bewegungen des Kniegelenks etc. Ibid. 1895.

[3]) Curschmann: Klinische Abbildungen. Berlin. 1894.

[4]) s. Londe: La chronoph. etc. in „Intern. med. phot. Mtschr. 1894. p. 7."

[5]) Vergl. Intern. med. phot. Mntschr. 1895 p. 131.

demonstrieren und wie in allen Zweigen der Medicin, besonders in der Chirurgie den Erfolg therapeutischer Eingriffe in objectivster Weise darzulegen.

Die Gynäkologie und Geburtshilfe schliessen ebenfalls viele Momente in sich, die photographisch dauernd festgehalten dem Forscher wie Schüler von grossem Nutzen sein können.

In der Dermatologie stehen der photographischen Wiedergabe wieder mehr Schwierigkeiten entgegen, weil die Hautaffectionen mit ihren Feinheiten hauptsächlich auch durch feine Nuancen im Colorit sich auszeichnen, die schwer auf dem Photogramme zum Ausdruck kommen. Anderseits ist auch die Photographie ein vorzügliches Mittel um die Ausbreitung von Hautaffectionen, Tumoren, die Symmetrie etc. rasch und objectiv aufzunehmen. Sehr empfehlenswerth sind für die dermatologischen Aufnahmen bei greller Beleuchtung die Momentaufnahmen. Galewsky und Röhmann [1]) haben eine Methode hierfür mit Blitzpulver angegeben und schöne dermatologische Aufnahmen damit erzielt.

Technisch können wir nicht unterlassen für alle die bis hierher im Auge gehabten Aufnahmen folgendes zu bemerken. Für die Aufnahme eines Profilbildes ist die Person von vorn und rechts einfallendem Oberlicht hauptsächlich zu beleuchten; bei Aufnahme en face soll das Licht möglichst senkrecht, wie also unter freiem Himmel auf die Person fallen. — Mehr als ein Siebentel sollte man bei den Aufnahmen nicht reducieren, d. h. das Objectiv muss in seiner Entfernung vom Object so bestimmt werden, dass eine durch die Einstellungsebene gehende Linie von 28 *cm* auf der Visierscheibe 4 *cm* beträgt. Diese für die Reduction nöthige Stellung wird man sich am besten — um sie ein für alle mal bestimmt zu haben — auf dem Boden des Ateliers resp. Aufnahmezimmers (Krankensaales) oder auf einer jeweils zu benützenden Unterlage (Linoleum) aufzeichnen. Bei Vorderaufnahmen ist es am rathsamsten, den Patienten auf das Objectiv schauen zu lassen. Jede Neigung des Apparates ist zu vermeiden, da die Axe des Objectivs stets wagrecht sein muss. Der Scheitel wird richtig eingestellt sein, wenn derselbe z. B. bei einem Format $^9/_{12}$ 4—5 *cm* unter der Platte steht. Liegt es im Interesse der Aufnahme die Grösse des Patienten dem Beschauer kenntlich zu machen, so ist es rathsam (Stuhl, Tisch etc.) mit auf das Bild aufzunehmen.

Eine grössere Aufmerksamkeit wie seither dürfte auch der Krankenphysiognomik gewidmet werden. Bestimmte Krankheiten prägen den Befallenen bestimmten Typus auf. Ich habe darauf auch schon an anderer Stelle [2]) aufmerksam gemacht. So leiden dyspnoische Personen an Exophthalmus und haben einen ängstlichen Zug im Gesicht, scoliotische hinwiederum z. B. zeigen alle eine gewisse Aehnlichkeit, Tuberkulöse blicken stets „hoffnungsvoll" darein, während Magenleidende ein grämliches (hypochondrisches) Gesicht machen u. s. w. — Der Photographie kommt es natürlich zu, in all' diesen Fragen entscheidend zu wirken.

Die Photographie von Körperhöhlen hat sich bis jetzt hauptsächlich auf das Gebiet der Blasenphotographie beschränkt, Nitze hat auf diesem Gebiete wirklich Grosses geleistet. Muss es nicht ein bedeutender Gewinn für die medicinische Wissenschaft genannt werden, wenn wir imstande sind, zierliche Gefässfiguren, Geschwülste, Steine, Harnleitermündungen photographisch dauernd festzuhalten? Wer wollte heute noch die grossen Vortheile der Endoskopie leugnen und gewiss sind die der endoskopischen Photographie keine geringeren. Freilich, hier gilt noch mehr wie bei der übrigen medicinischen Photographie, dass selbst bei grösster Geduld manche Mühe umsonst sein wird — es gibt auch hier Dinge (Bewegung der Blasenwand, Luft-

---

[1]) Vergl. Intern. med. phot. Mtschr. 1895. p. 357.

[2]) S. Die Photographie im Dienste der Medicin. Int. med. phot. Mtschr. 1894 p. 1.

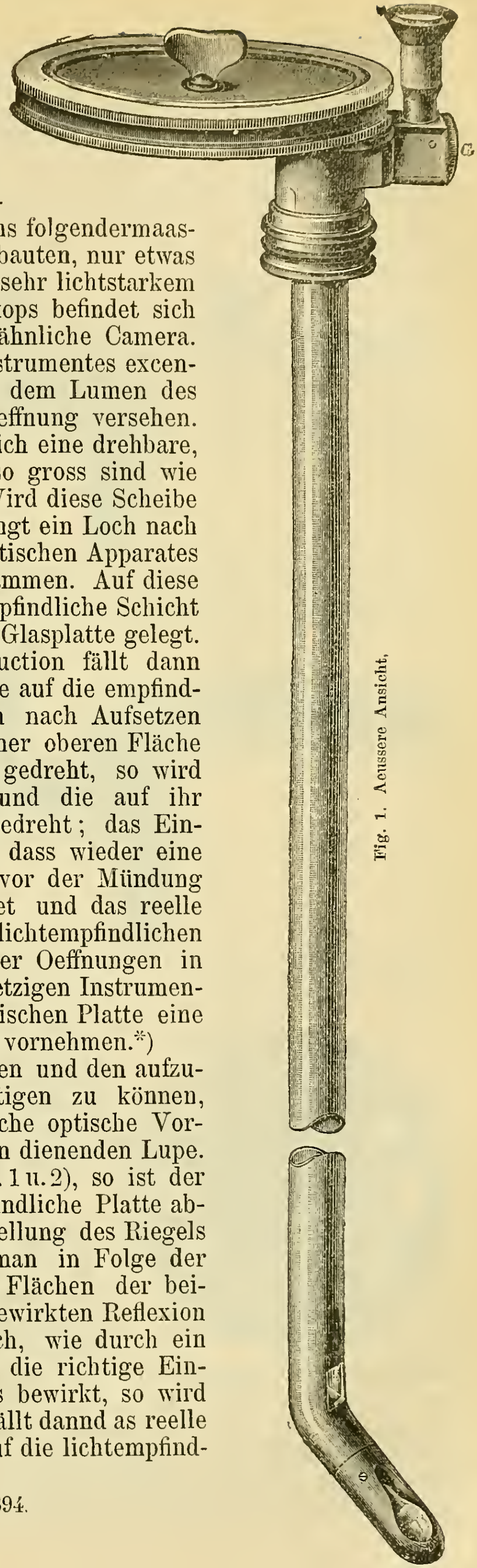


Fig. 1. Aeussere Ansicht.

blasen etc.), die eine photographische Aufnahme zu nichte machen — aber der kleinste Erfolg entschädigt uns für die vergeblichen Mühen genügend. Dass derartige Aufnahmen nur Sache der Specialisten sein kann, ist selbstverständlich. NITZE's Vorrichtung zur Photographie der Harnblase beschreibt er uns folgendermaassen: Am äusseren Ende des wie sonst gebauten, nur etwas dickeren und mit stärkerer Lampe und sehr lichtstarkem optischen Apparat versehenen Kystoskops befindet sich eine runde, einer platten Schachtel ähnliche Camera. Diese Camera sitzt dem Rohre des Instrumentes excentrisch auf; ihr Boden ist mit einer dem Lumen des optischen Apparates entsprechenden Oeffnung versehen. Auf dem Boden der Camera befindet sich eine drehbare, mit Löchern versehene Scheibe, die so gross sind wie das Lumen. des optischen Apparates. Wird diese Scheibe (Fig. 4) um ihre Achse gedreht, so gelangt ein Loch nach dem anderen vor die Oeffnung des optischen Apparates und fällt dann mit dessen Lumen zusammen. Auf diese durchlöcherte Scheibe wird, die lichtempfindliche Schicht nach unten, die photographische runde Glasplatte gelegt. In Folge der eigenthümlichen Construction fällt dann das zu fixierende reelle Bildchen gerade auf die empfindliche Schicht der Platte. Wird nun nach Aufsetzen des Deckels (b) derselbe an dem auf seiner oberen Fläche befindlichen Knopf um seine Achse gedreht, so wird zugleich die durchlöcherte Scheibe und die auf ihr liegende photographische Platte mitgedreht; das Einschnappen einer Feder zeigt uns an, dass wieder eine Oeffnung der durchlöcherten Scheibe vor der Mündung des optischen Apparates sich befindet und das reelle Bild auf die freie untere Fläche der lichtempfindlichen Platte fällt. Je nach der Anzahl der Oeffnungen in der durchlöcherten Scheibe (bei den jetzigen Instrumenten 10) lässt sich auf der photographischen Platte eine entsprechende Anzahl von Aufnahmen vornehmen.*)

Um das Object richtig einzustellen und den aufzunehmenden Gegenstand vorher besichtigen zu können, dient eine in dem Riegel (a) befindliche optische Vorrichtung sammt der zum Hindurchsehen dienenden Lupe. Wird dieser Riegel eingeschoben (Fig. 1 u. 2), so ist der optische Apparat gegen die lichtempfindliche Platte abgeschlossen. Blickt man bei dieser Stellung des Riegels durch die Lupe hindurch, so sieht man in Folge der doppelten, durch die hypotenutischen Flächen der beiden im Riegel befindlichen Prismen bewirkten Reflexion das eingestellte Object ebenso deutlich, wie durch ein gewöhnliches Kystoskop. Hat man so die richtige Einstellung des aufzunehmenden Objectes bewirkt, so wird der Riegel zurückgezogen (Fig. 3); es fällt dannd as reelle Bildchen des eingestellten Objectes auf die lichtempfind-

*) Kystophotogr. Atlas. Wiesbaden 1894.

liche Platte und wird dort photographisch fixiert. Ist das geschehen, so wird der Riegel wieder eingeschoben, die Platte soweit herumgedreht, bis sich die nächste Oeffnung der durchlöcherten Scheibe vor dem Lumen des optischen Apparates befindet und dann wieder in der eben geschilderten Weise verfahren. Man kann so auf derselben Glasplatte eine Reihe von Aufnahmen, sei es desselben, sei es verschiedener Objecte, machen.

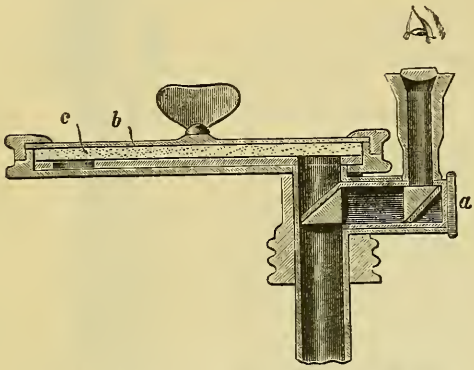


Fig. 2. Längsschnitt, innere Einrichtung zeigend.

Die Grösse des reellen Bildchens beträgt bei dem Photographie-Kystoskop 3 *mm*; ebenso gross sind also auch die mit ihm gewonnenen primären Photogramme.

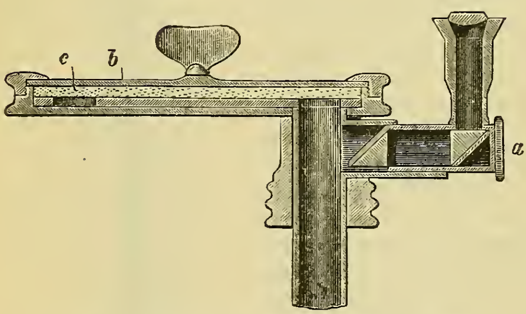


Fig. 3. Längsschnitt, innere Einrichtung zeigend.

Die Handhabung dieses Instrumentes ist verhältnismässig einfach. Nachdem dasselbe mit einer lichtempfindlichen Platte armiert, und der Deckel aufgeschraubt ist, wird der Riegel a eingeschoben, und das Instrument wie ein gewöhnliches Kystoskop in die Blase eingeführt. Man kann dann leicht jede gewünschte Stelle der Blasenwand einstellen. Ist das geschehen, so wird das Instrument in der gegebenen Lage fixiert, der Strom unterbrochen, der Riegel zurückgezogen, und hierauf die Lampe für kurze Zeit möglichst hell erglühen gelassen, worauf der Strom wieder unterbrochen und der Deckel der Camera soweit nach rechts herum. gedreht wird, bis das Einschnappen der Feder anzeigt, dass die nächste Oeffnung der durchlöcherten Scheibe sich vor dem Lumen des optischen Apparates befindet.

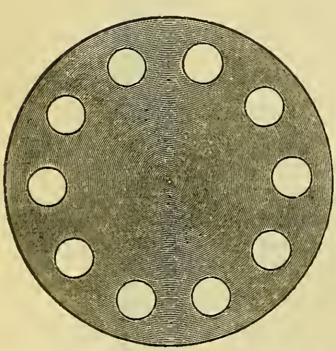


Fig. 4. Mit Löchern versehene Scheibe.

Je nachdem man nun von dem eingestellten Object noch mehr Aufnahmen zu erhalten wünscht oder eine andere Partie einstellen will, wird entweder wieder auf kurze Zeit die Lampe möglichst stark erglühen gelassen, oder nach Einschieben des Riegels und Schluss des Stromes ein anderes Object eingestellt, das in der eben angegebenen Weise photographisch fixiert wird. Es ist so möglich, in einer Sitzung auf derselben Platte 10 Bilder zu gewinnen und ganz nach Wunsch entweder verschiedene Partien der Blasenhöhle oder dieselben Objecte zu verschiedenen Malen und mit verschiedener Expositionszeit aufzunehmen.

Eine nicht geringere Bedeutung wie die Blasenphotographie hat die Photographie des Harnröhreninneren. KOLLMANN*) hat bis heute die besten Resultate auf diesem Gebiete erhalten.

Eine der wichtigsten Vorbedingungen für das Gelingen der photographischen Aufnahmen des Harnröhreninnern beim Manne ist vor allem die, dass die aufzunehmenden Partien nicht bluten. Man muss den betreffenden Patienten zuvor genau endoskopiert haben, um sich Gewissheit über diesen Punkt zu verschaffen. Hat man den Patienten durch einige vorausgehende urethroskopische Sitzungen an den damit verbundenen kleinen mechanischen Reiz gewöhnt, so ist es zumeist späterhin auch nicht mehr nöthig, vor der photographischen Aufnahme die Harnröhre zu cocainisieren. Kann man dies umgehen, so ist dies sehr angenehm, denn man hält sich damit eine Zugabe von Flüssigkeit fern. Zum Einfetten des Tubus benutzt KOLLMANN, wie auch sonst, stets Glycerin, aber in diesem Falle nur so wenig als irgend möglich; nicht mehr als gerade genügt, um den Obturator sammt Tubus-Spitze so weit schlüpfrig zu machen, dass sie eben durch das Orificium und die Anfangstheile der Eichel bequem hindurchgleiten.

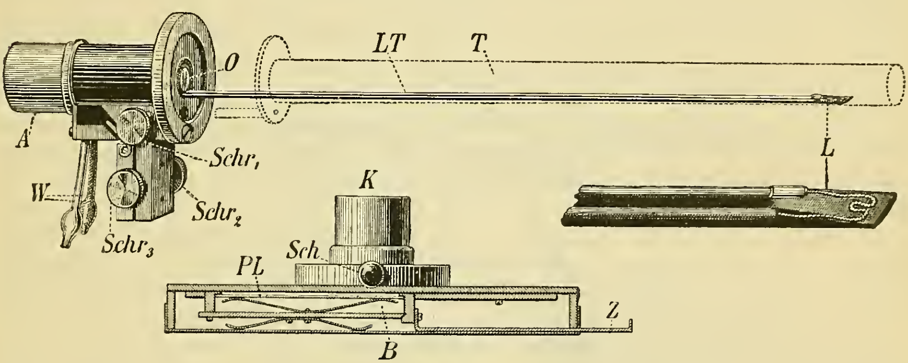


Fig. 5.

L = das die Beleuchtung bewirkende Platinlicht.
LT = Lichtträger.
Das Platinlicht und der Lichtträger sind in der mittleren Figur in vergrössertem Massstabe gezeichnet.
W = die beiden Ansatzstücke für die Schläuche der Wasserkühlung.
O = Objectiv.
A = Ansatz zum Aufsetzen der Mattscheibe und der Kassette.
T = Tubus (in der Figur schraffiert). Der Stift an dem Okularende des Tubus passt in ein entsprechendes Loch der Metallplatte, die das Objectiv umgibt. Er kann dort vermittelst der Schraube $Schr_1$, befestigt werden.
Sch_1, = Schraube zum Festklemmen des an dem Tubus angebrachten Stiftes.
$Schr_2$ und $Schr_3$ = Schrauben zum Festklemmen der Leitungsdrähte in den daneben befindlichen Oeffnungen.
K = der auf den Ansatz A passende Theil der Kassette.
Sch = Schieber an der Kassette.
Z = Zugstange für den Behälter der lichtempfindlichen Platte.
PL = lichtempfindliche Platte.
B = Behälter für die lichtempfindliche Platte. Darüber und darunter sieht man die Federn, die zur Führung und zum Festhalten der lichtempfindlichen Platte dienen.

Ueber die Anwendung dieses Apparates sagt KOLLMANN folgendes:

„Ich suche die aufzunehmende Stelle, die ich von früher her genau kenne, zunächst mit einem gewöhnlichen Untersuchungsurethroskop auf, reinige sie auf das skrupulöseste durch festgedrehte Wattetampons von jeder Flüssigkeit

*) Intern. medic. photogr. Mtschr. 1894 p. 33.

und setze erst dann den mit dem Objectiv montierten Lichtträger in den Tubus ein. Nun wird möglichst schnell auch die Kassette darauf gesetzt, der Kassettenschieber aufgezogen und erst dann der elektrische Strom, der den Platindraht an der Spitze des Lichtträgers in weissglühenden Zustand versetzt, geschlossen. Die actinische Kraft des von diesem Draht gelieferten Lichtes ist aber immer noch so gering, dass auch bei Aufnahmen in ein Drittel der natürlichen Objectgrösse gegenwärtig doch nach etwa 20 Secunden erforderlich sind, um brauchbare Bilder zu erhalten. Ich habe daher auch bei meinen neuen Aufnahmen stets von einem Halter Gebrauch gemacht, vermittelst dessen der Tubus sammt dem photographischen Apparate während der photographischen Sitzung fixiert wird (s. Fig. 5)."

Die Photographie des Kehlkopfinneren am lebenden Menschen war auch schon frühzeitig das Object eifriger Studien. Erst in der Neuzeit hat MUSEHOLD einen Apparat angegeben, womit Aufnahmen in möglichst natürlicher Grösse gemacht werden können. Die Vortheile der Nichtvergrösserung fallen sofort in's Auge. Bekanntlich stehen die Grössen von Bild und Gegenstand in demselben Verhältnis wie ihre Entfernungen von der Linse. Befindet sich das Object in der doppelten Brennweite der Linse, so ist das dazugehörige Bild nach der Formel $\frac{1}{a} + \frac{1}{b} = \frac{1}{f}$ ebensoviel hinter der Linse entfernt und demnach von gleicher Grösse. Es ergibt sich die Entfernung der Glottisebene von der Linse etwa 28 *cm*. Ein Objectiv also, das 13·6 *cm* Brennweite hat, würde den Anforderungen ziemlich gerecht werden. MUSEHOLD stellte, da aus Gründen der laryngoskopischen Technik Objective mit erwähnter Brennweite nicht verwendet werden konnten, Bilder von $^4/_5$ der natürlichen Grösse her.

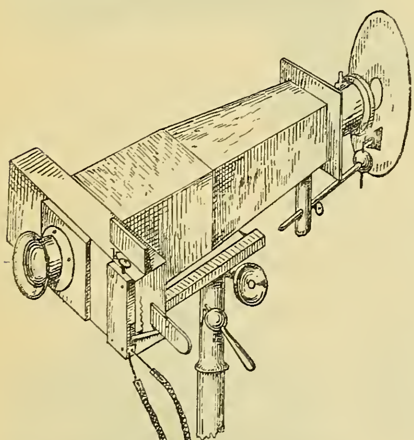


Fig. 6. Apparat zum Photographieren des Kehlkopfes n. MUSEHOLD.

Wir verweisen bezüglich der Details dieses Apparates (s. Fig. 6), an dem das Wesentliche die Kassette ist, der aber in jeder Weise bequem eingerichtet ist, auf das Original.

Der Gang einer photographischen Aufnahme des Kehlkopfs nach MUSEHOLD*) wäre folgender: Zunächst ordnet man die Lichtquelle, schaltet die Blitzvorrichtung in das eine Kabel eines Akkumulators ein und lässt den Brenner behufs Reinigung noch einmal erglühen, um denselben nun mit Collodiumwolle zu umgeben und darauf das Blitzpulver aufzuschütten. Jetzt stellt man den Apparat zwischen sich und den Patienten, lässt den letzteren den Mund öffnen, „a" anlauten, und bestimmt dabei, indem man das sich erhebende Gaumensegel fixiert, annähernd die nöthige Höhe des Apparates. Darauf richtet man die an der Kassette angebrachte Lupe auf das Mikrometer der Einstellscheibe ein, d. h. man nähert durch Schraubenbewegung die Lupe von der vorerst zu weiten Entfernung, bis man die Mitte des Mikrometers scharf — schwarz konturirt — sieht. Dann wird die Kassette auf die Camera aufgeschoben — natürlich mit ausgezogener Führungsstange —, dem Reflektor die zur Beleuchtung nöthige Richtung gegeben, und nun, während der Patient die beim Laryngoskopieren übliche Haltung einnimmt, wieder das Zäpfchen scharf eingestellt. Hierbei achte man darauf, dass weder ein weisser

*) Int. med. phot. Mtschr. 1894.

Reflex — von den Oberkieferzähnen — noch ein grauer — von der Zungenoberfläche — sichtbar wird, was durch entsprechende Senkung oder Hebung der Camera — in dem Gelenk an der Triebvorrichtung — leicht zu bewerkstelligen ist. Schon hierbei wird man sich von der Pracht des Bildes und der Genauigkeit überzeugen, mit der man selbst die kleinsten Fältchen und Gefässchen der Schleimhaut erblickt, welche mit dem blossen Auge kaum sichtbar sind; dazu kommt, dass das gleichzeitig scharf sichtbare Mikrometer eine direkte Messung des Bildes gestattet. — Hierauf lasse man den Patienten wieder eine bequeme Stellung einnehmen und beschicke inzwischen unter den nöthigen Vorsichtsmaassregeln die Kassette mit der empfindlichen Platte, überzeuge sich dabei, dass die letztere auch vollständig in den Schlittenfalz eingelassen, der Schlitten somit frei verschiebbar ist, und schiebe jetzt die Kassette wiederum auf die Camera, um sofort die elektrischen Kabel an der Seite der Kassette anzuschrauben, dann stelle man — zuerst am besten wieder ungefähr — das Zäpfchen ein, führe mit der linken Hand bei mässig gestrecktem Arme den Kehlkopfspiegel in den Mund und lege ihn, indem man seine Bewegung durch den Apparat verfolgt, an die übliche Stelle an. Selbstverständlich kann die Führung des Kehlkopfspiegels auch von der rechten Hand übernommen werden; es muss dann nur die Führungsstange, sowie der Schlitz für die empfindliche Platte sich an der linken Seite der Kassette befinden. Hier sei ferner erwähnt, dass die zum Photographieren gebrauchten Spiegel an ihrer Fassung und ihrem Stiel mit schwarzem Mattlack überzogen sein müssen, um die sehr störenden Reflexe von den glänzenden Flächen zu vermeiden. Durch entsprechende Neigung des Spiegels erblickt man zunächst die Epiglottis und den Aditus laryngis, die erstern weniger, die letzteren ganz unscharf, erhält aber dadurch, dass man den Patienten sich mit dem Kopfe nähern lässt, diese Theile und schliesslich auch die Stimmbänder ganz scharf, so dass auch hier das brillante Bild überraschend wirkt wegen der Genauigkeit, mit welcher die kleinsten Farben und Niveaudifferenzen sichtbar werden in einem Grade, wie es dem unbewaffneten Auge unmöglich ist. Bisweilen wird jedoch diese Schärfe während der Phonation des Patienten durch eine Trübung des Gesichtsfeldes vereitelt, welche daher rührt, dass das Objektiv durch den zu starken Exspirationshauch beschlägt. Es ist gut diese Theile vorher zu erwärmen.

Sobald man die gewünschte Stellung und Schärfe der Kehlkopftheile, welche abgebildet werden sollen, gefunden hat, wird durch Druck auf den Knopf die empfindliche Platte zur Belichtung vorgeschoben und damit durch den oben erwähnten Kontakt das Blitzpulver entzündet und die Aufnahme vollendet. Derartige Aufnahmen mögen besonders demjenigen recht schwierig erscheinen, der die Laryngoskopie überhaupt selten anwendet. Er wird immer an die Schwierigkeiten denken, mit denen man öfter beim Laryngoskopieren zu kämpfen hat. „Dann auch noch photographieren!“ Die Schwierigkeiten sind jedoch durchaus leicht zu überwinden, und wer zu laryngoskopieren ist, der ist auch zu laryngophotographieren. Selbst ein Kopfhalter kann meistens entbehrt werden, zumal er oft nur schädlich wirken kann.

Im letzten Jahre sind zwei Fortschritte zu verzeichnen, die für die medicinische Photographie von grosser Tragweite sind: die Kirstein'sche Autoskopie des Kehlkopfes und der Luftröhre und die Rosenheim'sche Gastroskopie. Dank dem Zusammenwirken von Techniker und Laryngologen ist es gelungen den Kehlkopf direct, d. h. also im positiven Bilde zu besichtigen. Das Autoskop von Kirstein[1]) besteht aus drei Theilen: 1. dem Spatel, 2. dem Aufsatzkasten und 3. dem Handgriff.

Der Spatel ist sinnreich rinnenförmig construiert und so kann die für die Untersuchung wichtigere Mitte der Zunge besser dislociert werden. „Dass

[1]) Vgl. Die Autoskopie des Kehlkopfes und der Luftröhre. Berlin 1896.

der einem geradlinigen Einblick die Bahn schaffende Spatel im Wesentlichen geradlinig verlaufen muss, ist selbstverständlich; erst da wo er die Convexität der Zunge bereits überschritten hat, bekommt der gewöhnliche Spatel eine abwärts gerichtete Krümmung, um den zur Aufrichtung der Epiglottis erforderlichen Druck auf die Zungenwurzel auszuüben". Das Ligamentum, glosso epiglottica medium erfordert eine Delle am Spatelende. Die Länge des Spatels für Erwachsene beträgt 14 *cm*, die Breite am Ende circa 2, an der Zungen-Convexität circa $1^1/_2$ *cm*. KIRSTEIN verwendet einen Normalspatel und einen Intralaryngealspatel Der letztere kann bei cocainisierten Patienten hinter den Kehldeckel gebracht werden.

Sämmtliche Spatel haben Schienen zum Anbringen des Aufsatzkastens. Dieser ist 6 *cm* lang, 3 *cm* breit und hat den Zweck, dem Einfall des Lichtes, sowie dem Einblick die Bahn freizuhalten, die sonst durch dichtes Aufliegen der oberen Zähne, der Oberlippe, eventuell des Schnurrbartes versperrt werden würde. Auch ist durch diesen Kasten es ermöglicht, durch Zurückziehen das Autoskop zu verlängern. Drei verschiedene Grössen von Aufsatzkästen werden hergestellt, wovon wohl der kleinste für photographische Zwecke ausgeschlossen werden muss. Natürlich kann man statt mit dem CASPER'schen Elektroskop auch mit Stirnspiegel wie gewöhnlich (resp. mit Stirnlampe) arbeiten, wobei der gewöhnliche Handgriff bequem sein kann.

Die Resultate, die KIRSTEIN mit diesem Instrumente erreicht hat, sind sehr ermuthigend und er selbst gibt die Anregung zum Photographieren autoskopischer Bilder. In der That wird es jetzt leichter, wenn auch noch nicht leicht sein, gute photographische Aufnahmen der hier in Betracht kommenden anatomischen Gebiete zu machen. Schon in erster Linie deshalb, weil wir uns günstiger dem Aufnahmegegenstand nähern können und weil gegenüber der seitherigen Laryngophotographie einige Spiegeleinrichtungen, durch die stets der photographischen Aufnahme Abbruch gethan wird, in Wegfall kommen. Es würde sich nun darum handeln, den Aufsatzkasten des Autoskops zur photographischen Einrichtung umzuwandeln, aber so, dass die oben erwähnten Zwecke des Aufsatzkastens damit in Verbindung gebracht werden können. — Gegenüber den Aufnahmen von MUSEHOLD [1]) werden die Aufnahmen mittelst Autoskop den grossen Vortheil haben, dass sie sich der natürlichen Grösse noch mehr nähern werden. Die MUSEHOLD'schen Bilder betragen bekanntlich $^4/_5$ der natürlichen Grösse des Kehlkopfes. Sehr vortheilhaft wird es sein, wenn es für die photographische Einrichtung ermöglicht werden wird, sich an die von NITZE [2]) für endoskopische Aufnahmen festgestellten Principien zu halten, besonders an die Möglichkeit, mehrere Aufnahmen auf eine Platte zu machen, und zwar bei möglichst kurzer Expositionszeit. NITZE erreicht dies durch einen besonders lichtstarken Apparat und besonders kräftig gebaute Mignonlämpchen. KOLLMANN [3]), der ja schöne Aufnahmen von dem Harnröhreninnern erhalten hat, gab seinen Platten eine Grösse von 40 : 12 *mm* und machte darauf 6 Aufnahmen. Wenn wir darauf zurückkommen — obgleich ja diese Grössenverhältnisse für autoskopische Aufnahmen in der sichtbaren Grösse ganz ausgeschlossen sind — so wollen wir hiermit gleich andeuten, wie weit wir es eventuell bei chronophotographisch-autoskopischen Aufnahmen in verkleinertem Maasstabe, die ja auch für das Studium der Physiologie der Stimmbänder in Betracht gezogen werden müssen, bringen können. Wenn ich oben andeutete, dass man versuchen muss, möglichst einige Bilder auf eine Platte zu bringen, so ist natürlich eine Verkleinerung der Photographien dabei vorausgesetzt, doch wird diese Verkleine-

---

[1]) MUSEHOLD, Ein Apparat zur Photographie des Kehlkopfes. Intern. med.-phot. Mtschr. 1894, S. 129.

[2]) NITZE, Kystophotographischer Atlas. Wiesbaden 1895.

[3]) KOLLMANN. Die Photographie des Harnröhreninnern beim lebenden Menschen. Int. med.-phot. Mtschr. 1894, S. 33.

rung bei sonst scharfen Bildern, besonders in Hinsicht der Vortheile solch rascher Aufnahmen möglichst derselben Position dem Werth der Aufnahmen keinen Abbruch thun. Natürlich darf die Verkleinerung nicht zu weit getrieben werden, wie es auch bei Aufnahmen der normalen Grösse autoskopischer Bilder in Hinsicht der ganzen Grösseneinrichtung des Apparates nur 1 Bild auf 1 Platte aufzunehmen ermöglicht sein wird.

Die Vortheile der autoskopischen Photographie sind technisch natürlich im Verhältnis grösser als die der Autoskopie selbst; denn um objective Aufnahmen für physiologische Thatsachen zu machen genügt es, eine oder höchstens einige Personen für die Photographie einzuüben und hier seine Bilder mittelst Photographie herzustellen. Aber auch die Autoskopie ist ja nach Kirstein — und zu ähnlichem Resultat kommt Edmund Meyer [1]) — bei einem Viertel der Menschen d. h. Patienten gut ausführbar, während ein grosser Theil der übrigen sich auch „theilweise“ zum Autoskopieren eignen, bei denen wir also auch im Stande wären, bestimmte Theile, wie hintere Trachealwand, Aryknorpel, photographisch aufzunehmen.

Gehen wir nun zur Gastroskopie über, so können wir heute schon sagen, dass sie eine Bereicherung unserer diagnostischen Hilfsmittel bedeutet und wir glauben, dass die Möglichkeit, die Photographie mit der Gastroskopie zu verbinden, uns noch einen bedeutenden Schritt in der diagnostischen, wie therapeutischen Beurtheilung der Fälle vorwärts bringt. Dies mag schon in dem Satze Rosenheims [2]): „Die Schwierigkeit liegt aber bei der Oesophagoskopie nicht sowohl im richtig Sehen, als in der richtigen Verwerthung des Bildes“ begründet sein; denn nur die Photographie wird uns gestatten, die Bilder auch wirklich dauernd festzuhalten, Vergleiche und Gesetze aufzustellen. Besonders wichtig werden die photographischen Aufnahmen in Hinsicht der Thatsache, „dass die ösophagoskopischen Bilder eine grosse Mannigfaltigkeit zeigen sicherlich in Abhängigkeit von dem Stadium der Entwickelung, in der sich die Neubildung befindet und vor allem von der Art ihres Wachsthums.“ Bezüglich der einzelnen Vortheile, die die Oesophagoskopie für die Diagnose gewährt, verweisen wir auf die Arbeit von Rosenheim (l. c.), wo dieselben an Krankheitsfällen nachgewiesen werden. In alle diesen Fällen wird aber auch die Photographie in ihre Rechte treten und den Nutzen derselben darzuthun Gelegenheit gegeben.

Was nun das Gastroskop selbst betrifft, so hat uns Rosenheim genaues über dessen Gestalt noch nicht berichtet. Er gibt uns in einer Arbeit [3]) sehr interessante Details über die Entwickelung der Gastroskopie und Art der Untersuchung und kann hier gegenüber früheren Publicationen mittheilen, dass er nur mit dem geraden Instrument nunmehr seine Untersuchungen auszuführen imstande ist, und dass also ein gekrümmtes Instrument, wie es anscheinlich der Winkel am Magenmund beanspruchte, ganz in Wegfall kommen kann. Damit ist aber besonders für die Gastrophotographie viel gewonnen. Dieses geradlinige Instrument ist ein vergrössertes Kystoskop mit Gummiansatzstück und verbunden mit Wasser- und Luftzuleitungsvorrichtung. „Der optische Apparat ist geradlinig, er ist ferner an seinem untersten Stück verschraubbar, so dass hier verschiedenwinkelige Prismen für die Aufnahme des Magenbildes in jedem Falle eingefügt werden können, er ist endlich im ganzen verschiebbar, er kann aus dem Tubus, der einen Durchmesser von 12 *mm* hat, bequem herausgezogen werden, um dann eventuell Verwendung in dem anderen Instrument, das mit dem Schnabel versehen

---

[1]) Edm. Meyer, Ueber Autoskopie und Oesophagoskopie. Allg. med. Ctrl.-Ztg. 1895 S. 1201.

[2]) Rosenheim, Beiträge zur Oesophagoskopie. D. med. Woch. 1895, S. 836.

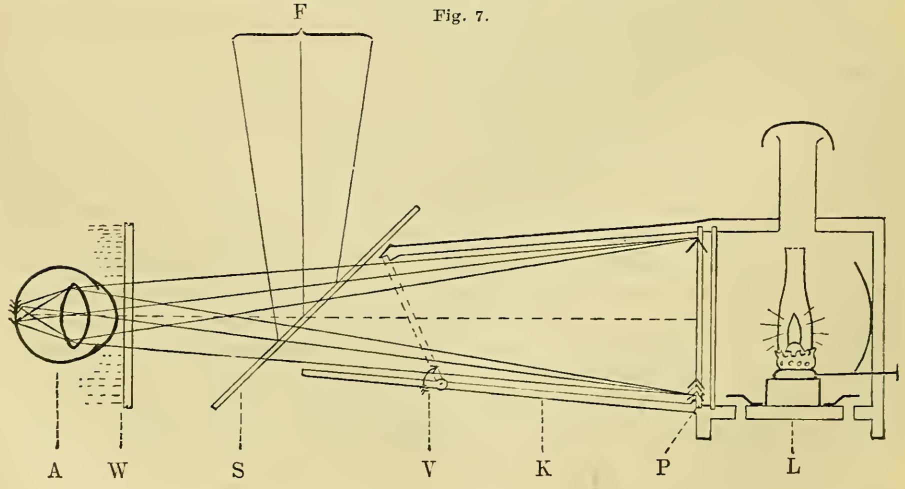
[3]) Derselbe, Ueber die Besichtigung der Cardia nebst Bemerkungen über Gastroskopie. Int. med.-phot. Mtschr. 1895, S. 353.

ist, zu finden. Bei diesem letzteren Modell liegt der Beleuchtungsapparat in dem kurzen gekrümmten Theil; das Endstück des optischen Apparats wird bis in den Winkel vorgeschoben, wo der Schnabel einfach winkelig abgeknickt ist, wo er spiralig abgedreht ist, kann er sogar noch weiter nach unten neben den Beleuchtungsapparat herangeführt werden und über denselben hinaus.

Rosenheim beschäftigt sich derzeit selbst damit, die Photographie mit der Oesophagoskopie zu verbinden und da ja keine unüberwindlichen Hindernisse im Wege stehen, und wir in dem Nitze'schen Apparat zur Photographie der Blase genügend principielle Anhaltspunkte zur Herstellung derartiger Apparate haben, so werden wir gewiss auch bald die Freude haben, die ersten gastroskopischen Photogramme zu sehen.

Der Augenhintergrund ist ein dankbares Object für die Photographie. Hier begegnen uns nicht so grosse Schwierigkeiten obgleich auch hierzu, wie überhaupt in der spezialärztlichen Photographie viel manuelle Geschicklichkeit, Geduld und Beherrschen der Technik gehört. Auch auf diesem Gebiete sind mit der Zeit verschiedene Apparate construiert worden.[1]) Helmholtz, Liebreich, Cohn und Andere haben uns Methoden zur Augenhintergrundphotographie angegeben. Grebe[2]) berichtet uns über folgende Methode (s. Fig. 7): Das zu photographierende Auge A wird zur Vermeidung des Cornealreflexes mit einer Wasserkammer nach Gerloff'schen System W armiert. Vor das Auge wird eine saubere Spiegelscheibe S derart gestellt, dass die Strahlen einer Momentanbeleuchtungsquelle F von bestimmter Intensität in das Auge reflektiert werden. Die lichtempfindliche Platte P wird durch einen Kasten K vor Nebenlicht geschützt. Der Kasten ist durch einen pneumatisch auslösbaren Verschlussdeckel V verschliessbar. Auf der Platte liegt ein Fadenkreuz, welches durch eine unwirksame rothe Beleuchtung der Platte vermittelst einer anschliessenden rothen Laterne L dem Auge sichtbar gemacht werden kann. Die Aufnahme geschieht nun in folgender Weise. Das armierte Auge wird durch einen Kopfhalter in Ruhelage gebracht. Dann wird die Spiegelscheibe derart gedreht, dass ein provisorisch erzeugter Lichtpunkt bei F in der Mitte des Verschlussdeckels V zu liegen scheint. Hierauf wird im vollständig finsteren Raume unter thunlichster Vermeidung störender Reflexe der Verschluss geöffnet und mit dem Auge auf das roth beleuchtete Fadenkreuz akkomodiert. Nach Auslösung des Blitzes ist die Aufnahme fertig.

Fig. 7.



[1]) Vergl. Jankau: Ein Rückblick auf die medicinisch-wissenschaftl. Photographie Intern. med.-photograph. Mtsschr. 1895 p. 13.

[2]) Ebenda pag. 4.

Ein ganz besonders zu erwähnendes Unterstützungsmittel im Erforschen der medicinischen Wissenschaften bietet uns die **Mikrophotographie.**

Der schnelle bewundernswürdige Aufschwung der mikroskopischen Photographie datiert besonders aus der Zeit wo ABBÉ [1]) betonte, — gegenüber HELMHOLTZ, der auf die Anwendung von homogenem blauem Lichte, als für stärkere Vergrösserungen geeignet hinwies — dass man auch die noch bedeutend kürzere Wellenlänge der chemisch wirksamen ultravioletten Strahlen benützen könne, wenn man die photographische Aufnahme mikroskopischer Bilder benutzen wolle. Damit könnte man die Grenzen für das unsichtbare Kleine noch um bedeutendes hinausrücken.

Am Anfang der Anwendung der Mikrophotographie waren die Ergebnisse der verschiedenen Forscher recht wenig ermuthigende, und ein jeder suchte einen neuen mikrophotographischen Apparat zu construieren. Damit wurde aber der guten Sache mehr geschadet als genützt. Ueber diese Entwickelung der mikrophotographischen Apparate möge ein Lehrbuch der Mikrophotographie nachgeschlagen werden. Für denjenigen, der sich zur Zeit einen mikrophotographischen Apparat eigens anschaffen will, dürften nur die Apparate von LEITZ, REICHERT, und der grosse Apparat von ZEISS in Betracht kommen. Wir glauben den Lesern zu dienen, wenn hier die genannten Apparate zur Abbildung gebracht werden; der Forscher wird dadurch rascher seine Auswahl treffen können. Genaue Beschreibungen dieser Apparate mögen an anderer Stelle [2]) nachgesehen werden. Der grosse Apparat von ZEISS ist jedenfalls derzeit das Vollkommenste, was auf diesem Gebiete geleistet wurde.

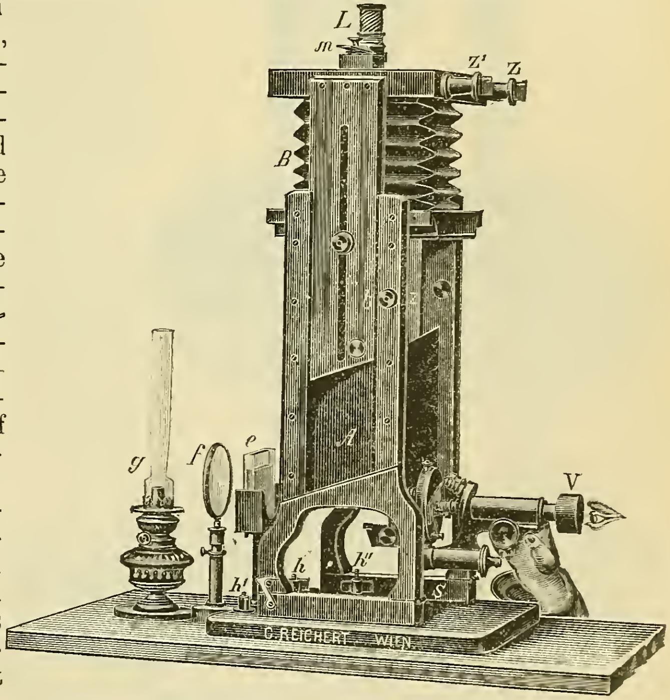


Fig. 8. Mikrophotographischer Apparat von REICHERT (Wien.)

Die guten Resultate in der Mikrophotographie sind jedoch durchaus nicht allein von derartigen eigens dazu gebauten Apparaten abhängig. Es ist nicht nöthig zu mikrophotographischen Arbeiten ausser einer gewöhnlichen (Turisten) Camera einen mit umlegbarem Fuss versehenes Mikroskop zu besitzen. Werden diese Theile — Camera und Mikroskop — auf gesonderten Tischen angebracht, für geeignete Verlängerung bis mindestens 1 *m* der Balgenlänge der Camera, besonders aber für eine lichtdichte Verbindung von Mikroskop und Camera Sorge getragen, jede Erschütterung während der Aufnahme, besonders durch eigens für die Dre-

---

[1]) Ueber die Grenze der Leistungsfähigkeit des Mikroskopes. Arch. für mikroscopische Anat. 1874, IX. p. 143.

[2]) siehe: Intern. medic. photogr. Monatschr. Jahrg. 1894 p. 90, 158 und 352.

hung der Mikrometerschraube angewandte Vorrichtungen ausgeschlossen, so sind die Hauptpunkte für eine gute Aufnahme gesichert. Zur Erreichung des ersten Punktes — Trennung der Camera und des Mikroskopes — wodurch die Uebertragung der an dem photographischen Apparat bei Einsetzen der Kassette, Aufziehendes Schiebers vorkommenden Erschütterungen auf das Mikroskop verhindert werden sollen, schraubt man das Mikroskop auf einem Tische fest, während die Camera auf einem Stativ befestigt wird. Zur Erzielung eines lichtdichten Abschlusses ist die von Zeiss angegebene Vorrichtung am empfehlenswerthesten: In eine am Tubus angebrachte doppelte Kapsel schiebt sich eine Hülse ein, die ihrerseits genau auf ein am Stirnbrett der Camera befestigtes Rohr passt. So werden sich Hülse und Kapsel nicht berühren. Zur feineren Einstellung ist eine Verlängerung der Mikrometerschraube nothwendig. Neuhauss[1]) beschreibt uns zu diesem Zweck folgende, für jeden leicht herzustellende Vorrichtung:

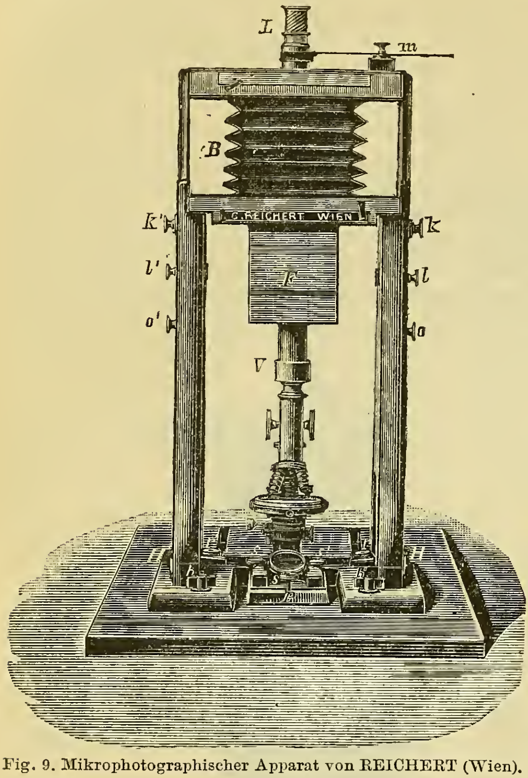


Fig. 9. Mikrophotographischer Apparat von REICHERT (Wien).

Zwei längs der Camera über Rollen gleitende Schnüre stehen mit einem zangenartigen Instrument in Verbindung, welches man am Kopf der Mikrometerschraube festklemmt. Der Stiel der Zange besteht aus leichtem Holz, der obere Theil aus Metall. Jeder Zug an der Schnur hat eine Drehung der Mikrometerschraube zur Folge. Der Hooke'sche Schlüssel dient gleichem Zweck.

Es ist noch zu bemerken, dass nur bei Oelimmersion-Aufnahmen die Trennung von Camera und Mikroscop streng zu beobachten ist, wenn sie auch für alle Aufnahmen wünschenswerth wäre. Der kleine Zeiss-Apparat z. B. und verschiedene von anderen Autoren angegebene mikrophotographische Apparate haben diese Trennung nicht.

Die optische Bank wird durch ein einfaches Brett markiert. Als Objective sind die Apochromate — dieselben weisen keine Focusdifferenz auf — am empfehlenswerthesten, doch nicht unbedingt zu mikrophotographischen Arbeiten erforderlich. Als Oculare kommen eigens fabricirte sogenannte Projectionsoculare in Anwendung, wodurch die Unschärfen am Rande auf ein Minimum reduciert werden.

Eine grosse Erleichterung bei den Aufnahmen gewähren uns die orthochromatischen Platten, da sie die durch die den Objectiven eigene Focusdifferenz dem Mikrophotographen entstehenden Schwierigkeiten leicht aufheben. Die Lichtfilter müssen dazu dienen, die durch die Lichtquellen verursachten Störungen mit zu vielem gelben oder blauen Licht für unsere Zwecke brauchbar zu machen. Als Lichtquelle kommt für uns hauptsächlich

[1]) Lehrb. der Mikrophotographie. Braunschweig 1890.

das Petroleumlicht in Betracht, ferner das für die Mikrophotographie durchaus geeignete AUER'sche Glühlicht. Auch das Blitzlicht kann für Augenblicksaufnahmen in Betracht kommen, falls Sonnenlicht oder elektrisches Bogenlicht nicht vorhanden ist.

Sonnenlicht ist natürlich die billigste und beste Beleuchtungsquelle; da aber dieses Licht so vielen Aenderungen (Tages- und Jahreszeiten etc.) unterliegt, so ist es am rathsamsten, sich von vorn herein für ein künstliches Licht einzurichten und sich an die Aufnahme mit diesem zu gewöhnen. So ist man imstande jederzeit die Mikrophotographie auszuführen.

Die Art der Beleuchtung ist für verschiedene Lichtquellen verschieden und auch deshalb ist es rathsam, sich auf eine Art der Lichtquelle einzuarbeiten. Auf die Vortheile einiger Vorrichtungen hierbei, wie besonders des ABBÉ'schen Condensors können wir hier nicht eingehen. Das Bild der Lichtquelle verlegt man am besten in die Objectebene.

Die Expositonszeiten sind sehr verschieden. Lichtfilter z. B. erfordern Verlängerung der Exposition, besonders bei Aufnahme mit Oelimmersionen. Lebende Wesen (Infusorien, Bakterien etc.) werden stets mit Augenblicksaufnahmen, wobei natürlich besonders für den Anfänger Sonnenlicht am besten ist, aufgenommen.

Die Grösse des Bildes hängt von dem Abstand des Mikroskopes von der Visierscheibe ab. Man ist leicht geneigt, die Bilder auf eine Grösse zu bringen die der Deutlichkeit ungemein schadet.

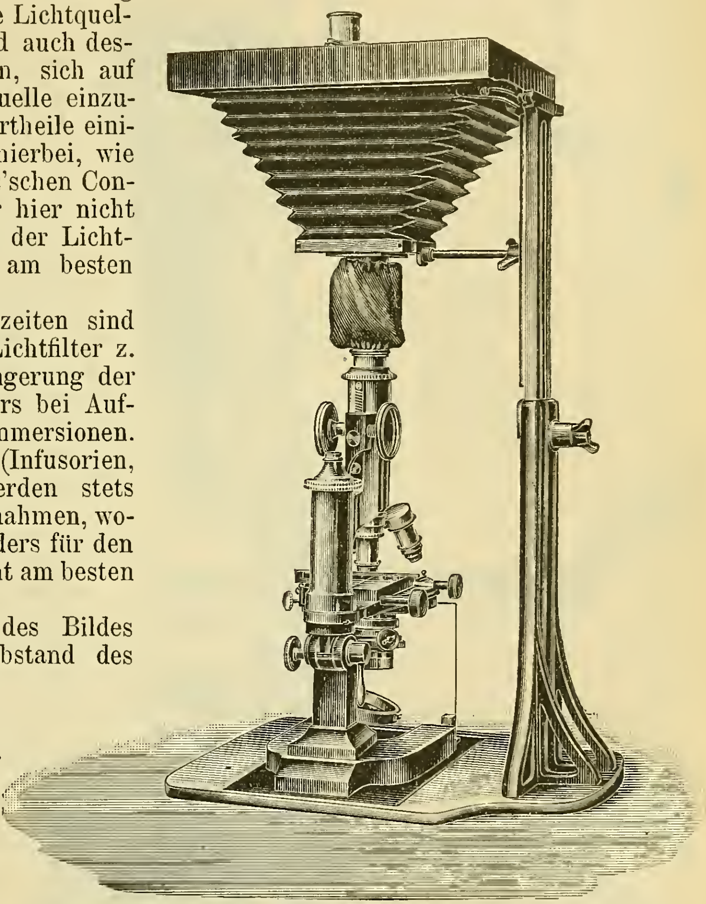


Fig. 10. Mikrophotographischer Apparat von LEITZ (Wetzlar).

Die Hauptbedingung zur Aufnahme ist absolute Ruhe des Apparates. Jede Erschütterung in der Umgebung (durch Gehen etc.) ist zu vermeiden, der Apparat erst etwa 15 Minuten in Ruhe stehen zu lassen.

Die weiteren Operationen decken sich mit der allgemeinen photographischen Technik. Es ist also nothwendig, ausser einem Lehrbuch für Mikrophotographie auch ein solches über Photographie überhaupt — will man wirklich brauchbare Mikrophotogramme besitzen — zu studieren. Aber selbst dann wird uns erst die Uebung und die Erfahrung zum vollendeten Mikrophotographen machen.

Die erste Bedingung zu einem guten Mikrophotogramm ist eben ein schönes Präparat. Abgesehen davon, dass schon Unreinlichkeiten an dem Deckglas oder Objectträger durch die Mikrophotographie wiedergegeben höchst täuschend und störend wirken, so ist auch sonst dem zur Photographie bestimmten Präparat mehr Aufmerksamkeit zu schenken. Man vergesse nie, dass nur die in derselben Ebene liegenden Punkte mikrophotographisch wiedergegeben werden können und darnach ist also das Präparat einzustellen. Das Präparat soll möglichst dünn sein. Es wird daher der gewissenhafte Photograph recht wenig Präparate für mikrophotographische Zwecke geeignet finden. Auch in der Mikrophotographie macht sich der Anfänger wie in der Photographie makroskopischer Gegenstände besonders dadurch kenntlich, dass er hier wie dort Dinge zu photographieren sucht, die für den Eingeweihten sofort als zu einer guten photographischen Aufnahme für untauglich erkannt werden. Die Präparate müssen durchaus nicht immer gefärbt sein, ein ungefärbtes Präparat gibt oft ein vollkommeneres Photogramm. Besonders gilt dies für anatomische Präparate. Bei gefärbten Präparaten sind wir wieder auf die bereits oben erwähnte Unterstützung der Lichtfilter angewiesen.

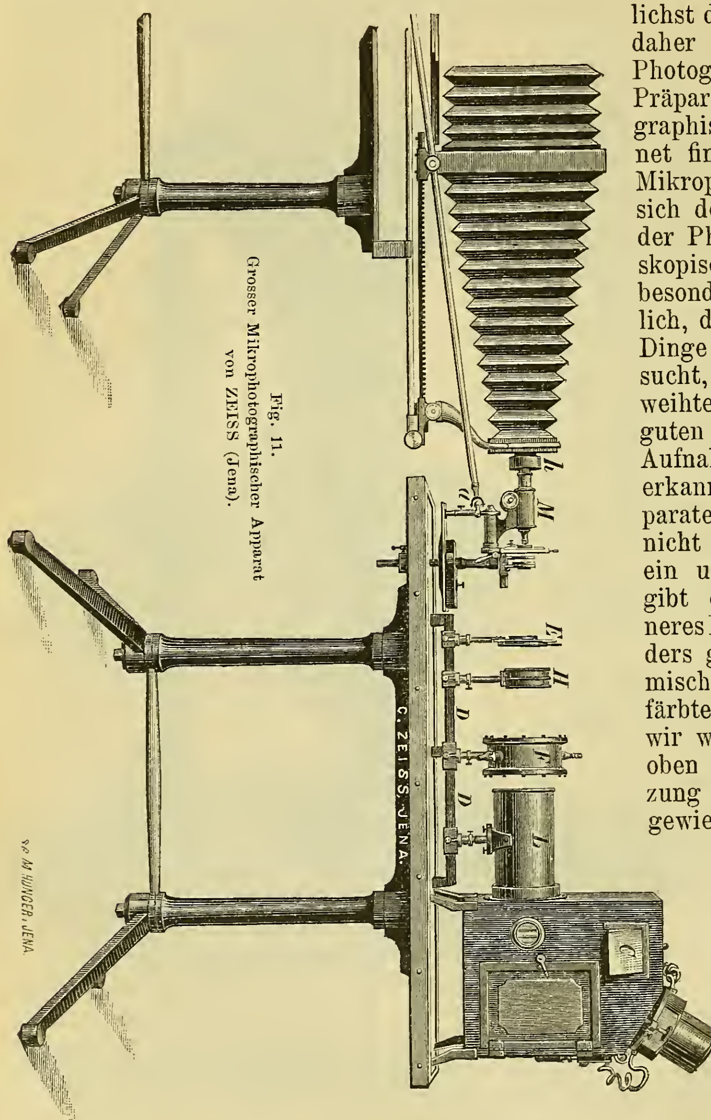


Fig. 11. Grosser Mikrophotographischer Apparat von ZEISS (Jena).

Aufnahmen mit senkrechter Camera kommen z. B. für Objecte im hängenden Tropfen in Betracht. Es sind die verschiedenartigsten Constructionen für Apparate für senkrechte Aufnahmen angegeben worden. Hierauf einzugehen, liegt nicht in den Intentionen dieses Aufsatzes. Eines besonderen Apparates müssen wir noch gedenken: des von HIS angegebenen Apparates zum Photographieren embryonaler Schnittreihen. HIS hat darüber zuerst im Archiv für Anatomie und Physiologie 1887, anatomische Abtheilung berichtet und neuerdings in vollendeter Weise in seiner Arbeit „Der mikrophotographische Apparat der Leipziger

Universität."[1]) His macht Aufnahmen direct auf das Papier, stellt also keine Glasnegative her. Die von His angewandte Methode ist von sehr grossen Vortheil für das Studium der Embryologie wie aber auch der übrigen für die Mikrophotographie geeigneten anatomischen Objecte. Wir verweisen auf die Originalarbeiten.

Kronthal [2]) benutzte zur Darstellung seiner mikroskopischen Präparate des Nervensystems folgende Methode:

Die Negative wurden so hergestellt, dass in der Dunkelkammer vermittelst des Projectionsapparates das Bild an die Wand geworfen wurde. An dieser befand sich eine Glasplatte, beklebt mit weissem Papier von ganz der gleichen Dicke, wie die der Glasplatte plus der empfindlichen Schicht. War das Bild in der gewünschten Grösse scharf eingestellt, so wurde, nachdem die Linse durch eine Kappe, deren Abfluss vorn aus rothem Glas bestand, bedeckt war, die empfindliche Platte an Stelle der mit Papier beklebten gebracht. Die durch das rothe Glas der Kappe gehenden, nicht wirksamen Strahlen liessen erkennen, ob die empfindliche Platte genau eingelegt war. Die Belichtung dauerte, je nach Dicke und Farbe des Präparates, 2—40 Secunden. Als Lichtquelle wurden glühende Zirkonplättchen benutzt, als empfindliche Platten solche mit Eosin oder mit Alizarin. Die Photogramme sind von grosser Klarheit.

So sind es verschiedene Wege, die der Mikrophotograph zur Darstellung seiner Präparate einschlagen kann; bei einigermaassem Gelingen der Photogramme sind dieselben unersetzliche Lehr- und Lernmittel.

Die **Stereoskopie** wurde zur Zeit ihrer ersten Anwendung mit grosser Freude und vielfach von wissenschaftlichen Photographen angewandt. Man versuchte auch in der Medicin diese Methode der körperlichen Darstellung d. i. als der Natur entsprechenden einzubürgern. Grössere Werke sind zwar nicht erschienen und erst im vorigen Jahr wurde die stereoskopische Photographie von den Aerzten wieder eifriger betrieben und zu wissenschaftlichen Werken benutzt. Neisser hat mit seinem stereoskopisch-medicinischen Atlas den Anfang gemacht. Die Wirkung dieser Bilder ist gut, obgleich mit richtig stereoskopischen Aufnahmen — die Bilder wurden vielfach auf eigene nicht stereoskopische Methode gemacht — noch mehr hätte geleistet werden können. Die Brauchbarkeit der Stereoskopie zu Demonstrationszwecken für Chirurgie, Geburtshilfe und Dermatologie wird durch den Neisser'schen Atlas dargethan.

Nitze will von seinen Blasenphotogrammen dadurch stereoscopische Wirkung erzielt haben, dass er zwei gleiche Aufnahmen desselben Bildes neben einander klebte und unter das Stereoskop brachte. Eine wirkliche stereoskopische Wirkung schliesst diese Methode aus, wenn auch für die meisten Beobachter eine solche vorgetäuscht wird. Eine wahre stereoskopische Wirkung kann nur durch richtig stereoskopisch aufgenommene Photogramme erzielt werden. Fritsch[3]), mit dessen Namen ja die Fortschritte der wissenschaftlichen Photographie und besonders die schönen photographischen Ergebnisse Koch's im Jahre 1887 eng verknüpft sind, gibt uns folgende Methoden an, durch die Stereoskop-Aufnahmen erreicht werden können.

1. Man nimmt zwei identische Objective und entwirft mit denselben das Bild von zwei Punkten aus gleichzeitig.

2. Man bringt dasselbe Objectiv einmal in die Stellung des ersten Punktes und dann in diejenige des zweiten und bewirkt so die zwei stereoidentischen Aufnahmen nacheinander.

---

[1]) Leipzig, F. C. W. Vogel 1892.

[2]) Schnitte durch das normale Nervensystem } Berlin 1895.
„ „ „ kranke „ }

[3]) Vergl. Photogramme in vergrössertem Maassstabe. Intern. med.-phot. Monatschrift 1895 p. 291.

3. Man wählt ein Objectiv von erheblichem Linsendurchmesser in centraler Stellung und verdeckt einmal die linke, einmal die rechte Hälfte des Objectivs, gleichzeitig jedesmal eine Aufnahme bewirkend.

4. Man arbeitet mit einer einzigen wie gewöhnlich geöffneten Linse in centraler Stellung und dreht das Object gegen die Achse derselben um einen Winkel, welcher der halben Parallaxe der Sehachsen entspricht, einmal nach links, einmal nach rechts, wodurch ersichtlich dieselben Projectionen des Körpers erzielt werden, als sie die Aufnahmen aus beiden Punkten ergeben hatten.

Für die mikroskopisch-stereoskopischen Aufnahmen sind dieselben Grundsätze giltig wie für die makroskopische Stereoskopie. Um mikroskopische Bilder zu erzielen, die sich stereo-identisch vereinigen lassen — man musste dasselbe Object unter zwei verschiedenen Winkeln aufnehmen — waren aber eigene Vorrichtungen nöthig. Fritsch [1]) beschrieb eine für diese Zwecke nöthige Wippe (wir verweisen auf das Original), die sich durchaus zu stereoskopischen Aufnahmen nützlich erwies. Darauf fussend beschreibt auch Spalteholz in seinem vortrefflichen Atlas: Die Arterien der menschlichen Haut [2]) in stereoskopischer Darstellung eine Wippe, die er für seine Präparate von wechselnder Grösse und Dicke sehr geeignet gefunden hat. — Die genannten Werke, zu welchen noch das mit Aufnahmen von Fritsch ausgestattete von Katz: Stereoskopischer Atlas des Gehörorgans zu nennen ist, muntern sehr zur weiteren Anwendung der Stereoskopie in der medicinischen Wissenschaft auf. Es werden jedoch auch hier erst Uebung und Erfahrung gute Resultate liefern und ausser den genannten Büchern ist es natürlich nothwendig, die Theorie der Stereoskopie wie des Stereoskops[3]) zu beherrschen.

Mit grossen Hoffnungen muss die Medicin auf das immer mehr der Lösung nahekommende Problem der Photographie in natürlichen Farben blicken. In Göthes „Farbenlehre“ stossen wir zuerst auf Angaben, die sich auf Farbenphotographie beziehen. Ein vielgenanntes zu praktischen Erfolgen am meisten berechtigtes Verfahren ist das auf Wiener's Entdeckung stehender Lichtwellen beruhende von Lippmann. Zenker [4]) hat zuerst in der Wirkung stehender Lichtwellen die Ursache der Farbenwiedergabe erkannt. Wiener hat nun neuerdings [5]) nachgewiesen, dass es Stoffe gibt, die unter dem Einflusse bestimmter Farben sich in gleichem Sinne verändern und legte sich die Frage vor, wie ein solcher Vorgang zu erklären sei. Er meint, dass die Platochloride (Carey Lea) verschiedenartig gemischt auf den dunkeln Stellen des zersetzten Chlorsilbers enthalten sind und dass dann bei Einwirkung eines farbigen Lichtstrahles die dieses Licht absorbirenden Platochloride zerstört werden.

Wiener's Untersuchungen, die an angegebenem Ort in einer hochinteressanten Arbeit wiedergegeben sind, sollten von jedem, der sich für dieses Gebiet interessiert, im Original gelesen werden. Die Resultate sind für die Weiterentwickelung der Farbenphotographie von grösster Bedeutung. Wollen wir hoffen, dass recht bald das so wichtige Problem, das selbst in der Medicin von bedeutendem Umschwung wäre, gelöst ist.

In eine ganz neue Phase ist die medicinische Photographie durch die Entdeckung neuer Strahlen von Röntgen getreten. Röntgen beobachtete, dass bei einer Hittorf'schen Röhre (auch Crookes'sche Röhre genannt), wenn

---

[1]) Fritsch: Festschrift zur Feier des 100-jährigen Bestehens der Gesellschaft naturforsch. Freunde zu Berlin.

[2]) Leipzig 1895.

[3]) Vergl. Stolze: Die Stereoskopie und das Stereoskop. Halle 1894.

[4]) Zenker: Lehrbuch der Photochromie. Berlin 1868.

[5]) Siehe Intern. med. phot. Monatschrift 1895 p. 248.

man dieselbe mit einem für Sonnen- oder electrischem Bogenlicht undurchdringlichem Carton umgibt, Strahlen heraustreten, die die meisten Gegenstände wie Holz, Papier, Aluminium etc. durchdringen können, indem sie die in Hüllen von obengenannten Stoffen eingeschlossenen Gegenstände dennoch erreichen. Diese Wirkung lässt sich durch die photographische Platte nachweisen. Die Strahlen sind nämlich auf Bromsilbergelatinplatten chemisch wirksam. Röntgen versuchte nun auch eine Hand, die auf eine mit dem Schieber verschlossene Casette auflag, von den Strahlen treffen zu lassen.

In der Casette befand sich eine photographische empfindliche Trockenplatte. Nachdem einige Zeit „exponirt" war und die Platte nach den gewöhnlichen Methoden entwickelt wurde, zeigte sich auf der Platte ein skelettartiger Abdruck der Hand. Analog der Durchdringfähigkeit der Röntgen'schen Strahlen, waren die Knochen als die am wenigsten für die Strahlen durchdringlichen Gebilde, deutlich wiedergegeben, während, die Haut, Muskulatur etc. nur angedeutet waren, da hierdurch die Strahlen leicht hindurchkommen. Wir haben es also bei diesen Photographien mit Transparenzprodukten zu thun, mit Schattenumrissen mehr oder weniger durchstrahlter Gebilde.

Wie lässt sich nun diese Entdeckung in der Medicin verwerthen? Jedenfalls mehr als auf den ersten Blick ersichtlich ist, denn wir können annehmen, dass auch für diese Art Aufnahmen Apparate construirt und Verbesserungen angebracht werden, die uns gestatten das Innere des Menschen zu durchschauen. Es klingt geradezu märchenhaft und doch wird es wahr werden. Heute wissen wir schon, dass die Chirurgie Vortheile aus diesen photographischen Aufnahmen ziehen wird. Es wird ein leichtes sein, wie dies auch schon die verschiedensten Aufnahmen in Kliniken gezeigt haben, Ort und Lage von Fremdkörpern jeder Art, am besten von Projectilen, Knochendislocationen, sei es bei chronischen Erkrankungen, Luxationen oder Fracturen mittels Photographie mit Röntgen'schen Strahlen zu bestimmen. Während hieraus für die Diagnose grosse Vortheile erspriessen, wird auch die Humanität dadurch in der Behandlung betreffender Affektionen, bei denen das Sondiren und das Suchen nach den Fremdkörpern, Dislocationen dem Patienten grosse Schmerzen verursacht und des öfteren eine Narcose verlangt, weiter von den Aerzten gepflegt werden können. Und wem wird dies willkommener sein als dem Arzte? Wir werden nun auch im Stande sein, alte verkannte Luxationen mit ihren neuen Gelenkbildungen u. a. m. in vivo zu studiren. Es wird ferner ermöglicht werden, den Sitz der Tumoren zu eruiren und wer weiss, ob nicht hier die Feinheiten auf den photographischen Aufnahmen speciell auf den Negativen, uns Anhaltspunkte für die Diagnose d. i. die Art des Tumors zu Tage fördern. Auch bei Blasen-Affektionen halten wir das Verfahren mit Erfolg anwendbar. Welche Bedeutung allein hätte diese Entdeckung für die Medicin, wenn uns die Photographien ermöglichen einen Darmverschluss zu constatiren und dies ist in der That anzunehmen. Ob die Entdeckung für Gehirnerkrankungen, wie für Affectionen des Centralnervensystems, wo der umschliessende Knochen ein Hindernis zu sein scheint, vortheilhaft benutzt werden kann, muss dahingestellt bleiben, braucht aber nicht gerade verneint zu werden, da z. B. die Handaufnahme deutlich das Knochenmark wiedergibt.

Dass wir die Entwickelung der Knochen nunmehr am Lebenden studiren können, ist doch auch ein für die Medicin nicht zu unterschätzendes Moment. Wir werden vielleicht auf Dinge hingewiesen, von deren Eintritt beim Exitus letalis wir keine Ahnung hatten. — Auch für die Geburtshilfe dürfte das photographische Verfahren nach Röntgen Vortheile bieten, indem wir Lage der Geburt, eventuell Missbildungen, jedenfalls aber ob Zwillingsgeburt vorhanden ist, voraussichtlich wenigstens vom 6. Monate ab bestimmen können.

Es ist hier nicht der Ort näher zu untersuchen, welcher Art diese Strahlen sind, die durch alle Körper fast hindurchdringen und uns gestatten derartige photographische Gebilde darzustellen. Dass die Strahlen nicht Kathodenstrahlen sind, scheint RÖNTGEN bewiesen zu haben. Auf photochemische Eigenschaften der Kathodenstrahlen hatte bereits GOLDSTEIN [1]) und in neuerer Zeit LENARD [2]) hingewiesen. L. JANKAU.

Platin, *Platinum, Platina*, Pt = 194·3. Ziemlich seltenes Edelmetall. Es findet sich in der Natur nur gediegen u. zw. stets mit andern Metallen (Iridium, Rhodium, Osmium, Ruthenium und Palladium, den sog. Platinmetallen, ferner mit Silber, Eisen, Kupfer etc.) legirt, als Platinerz, namentlich am Ural, in Brasilien, ferner in Columbien, Californien etc. In reinem Zustande bildet es grauweisse Krystalle des tesseralen Systems; es ist sehr geschmeidig, lässt sich zu dünnen Drähten ausziehen und zu feinen Blechen auswalzen, leitet ausgezeichnet Wärme und Elektricität. Im Knallgasgebläse schmilzt es, in geschmolzenem Zustande weiter erhitzt, verflüchtigt es sich merklich. Beim Abkühlen spratzt es. Rothglühendes Platin lässt Gase (Luft, Wasserstoff etc.) durchdiffundiren. — Durch Glühen von Platinsalmiak (siehe unten) erhält man das Metall in Form eines schwarzen, schwammigen Pulvers (Platinschwamm, Platinmohr), das in seinen Poren Gase zu condensiren vermag (Anwendg. zur Darstlg. von SO_3, im DÖBEREINER'schen Feuerzeug). Mit fein vertheiltem Platin überzogener Asbest (Platinasbest) dient in der Gasanalyse zur Absorption des Wasserstoffs.

Von Sauerstoff wird Platin nicht angegriffen, dagegen verbindet es sich leicht mit Halogenen und löst sich in Folge dessen in Flüssigkeitsgemischen, die Chlor oder Brom entwickeln, also in Königswasser, in Kaliumchlorat und Salzsäure, etc. In der Glühhitze wird es auch durch schmelzende Alkalien, Aetzbaryt, Nitrate angegriffen und verbindet sich mit den meisten Metallen, sowie mit Phosphor und Silicium.

Verbindungen des Platins sind in ganz enormer Zahl dargestellt worden und es zeigen manche derselben so complicirte Isomerie-Verhältnisse, wie sie sonst nur bei den organischen Verbindungen beobachtet werden. Dieselben sind zwar in theoretischer Hinsicht von hervorragendem Interesse, haben aber für die Praxis noch keinerlei Bedeutung erlangt.

Die einzige wichtige Verbindung ist das als Reagens viel gebrauchte Platinchlorid ($PtCl_4$), das sich beim Lösen von metallischem Platin in Königswasser bildet. Wird die erhaltene Lösung zur Trockne gebracht, so entsteht eine rothbraune krystallinische Masse der Zusammensetzung

$$PtCl_4 . 2\,ClH + 6\,H_2O$$

(Platinchlorid-Chlorwasserstoff), deren wässerige Lösung in Laboratorien als Platinchloridlösung in Verwendung steht. Diese Lösung gibt mit Chlorkalium einen gelbrothen, krystallinischen Niederschlag von Platinchloridchlorkalium $PtCl_6K_2$, mit Chlorammonium einen ganz ähnlichen Niederschlag von Platinchlorid-Chlorammonium $PtCl_6(NH_4)_2$. — Letzterer, auch Platinsalmiak genannt, zersetzt sich beim Erhitzen unter Abgabe von Salzsäure und Ammoniak und Rücklassung von fein vertheiltem elementarem Platin (Platinschwamm). — Auch mit den Chlorhydraten vieler Alkaloide und anderer organischer Basen liefert $PtCl_4$ analog zusammengesetzte Niederschläge und dient deshalb auch zum Nachweis, wie zur quantitativen Bestimmung dieser Körper.

Von Platinlegirungen ist eine solche aus gleichen Theilen Platin und Stahl, die eine schöne, dauerhafte Politur annimmt, zur Fabrikation von Metall-

[1]) Monatshefte d. Akad. der Wiss. in Berlin 1880.
[2]) Annal. f. Phys. u. Chem. Bd. 51. 1894 Neue Folge.

spiegeln empfohlen worden. — Eine Platin-Rhodiumlegirung ist sehr zähflüssig und noch widerstandsfähiger gegen die Einwirkung von Chemikalien, als reines Platin und dient deshalb zur Herstellung chemischer Geräthschaften.

Anwendung findet das Platin hauptsächlich zur Herstellung von Glühlampendrähten, ferner zur Bereitung chemischer Geräthe (Platindraht, Platinblech, Kessel für Schwefelsäurefabriken, Schmelztiegel für Laboratorien), zur Befestigung künstlicher Zähne etc. Mit Platin plattirte Metalle werden als Spitzen für Blitzableiter, zu Wagschalen für chemische Wagen etc. benutzt. Nur ein kleiner Theil des jährlich bergmännisch gewonnenen Platins wird auf Platinpräparate verarbeitet.

Nachweis. Platinlösungen geben mit Schwefelwasserstoff einen braunen bis schwarzen Niederschlag, der in Schwefelammon löslich ist. — Reductionsmittel, namentlich in der Hitze, entfärben die Lösungen und geben einen Niederschlag von metallischem Platin. — Chlorkalium oder Chlorammon fällen aus conc. Platinchloridlösung momentan gelbe, krystallinische Niederschläge. — Quecksilbercyanid gibt keinen Niederschlag (Unterschied von Palladium). — Zur quantitativen Bestimmung wird das Platin als Platinsalmiak ausgefällt und durch Glühen unter jeweiligem Zusatz kleiner Oxalsäuremengen in elementares Platin umgewandelt.

Die Metalle der Platingruppe: Palladium, Iridium, Rhodium, Ruthenium bieten wenig praktisches Interesse.

Palladium, Pd = 106,2, ist weiss, leichter schmelzbar und weicher als Platin und löst sich in feinvertheiltem Zustande beim Kochen mit concentrirter Salz-, Schwefel- und Salpetersäure. Es hat die Eigenschaft Wasserstoff in grossen Mengen, bis zum 980-fachen seines Volums zu absorbiren und dann so energisch reducirend zu wirken, wie Wasserstoff in statu nascendi. Es wird an Stelle von Silber, vor dem es den Vorzug hat, durch schwefelwasserstoffhaltige Atmosphäre nicht geschwärzt zu werden, zu Scalen und Kreiseintheilungen an wissenschaftlichen Apparaten verwendet. Es bildet 2 Reihen von Verbindungen, die Oxydul- oder Palladoverbindungen, in welchen es 2werthig, und die Oxyd- oder Palladiverbindungen, in welchen es 4werthig auftritt.

Iridium, Ir = 193·2, ist weiss und schwerer schmelzbar als Platin. Es ist in reinem Zustande in Königswasser nicht löslich, mit Platin legirt theilweise löslich. In feiner Vertheilung als schwarzes Pulver (Iridiummohr) ist es in Königswasser löslich. Es bildet 3 Reihen von Verbindungen, welche dem Oxydul IrO, den Sesqui-Oxyd Ir_2O_3 und dem Dioxyd IrO_2 entsprechen.

Rhodium, Rh = 104·1, ist grauweiss, schwerer schmelzbar als Platin, in Säuren schwer löslich, in Legirung mit Platin leichter. Es liefert 2 Reihen von Verbindungen, solche, die dem Oxydul RhO, und solche, die den Oxyd Rh_2O_3 entsprechen.

Ruthenium, Ru = 103·5, bildet ein graues bis schwarzes Pulver oder glänzende, eckige, poröse Stücke, die hart, spröde und pulverisirbar sind. Es wird von Säuren kaum angegriffen. Bildet 3 Reihen von Verbindungen, solche, die sich vom Oxydul RuO, vom Sesquioxyd Ru_2O_3 und solche, die sich vom Dioxyd RuO_2 ableiten. Ausserdem gibt es noch eine Reihe von Ammoniakderivaten des Rutheniums.

Osmium, Os = 190·3, ist der schwerste aller bekannten Körper, vom spec. Gew. 22·47, bildet eine spröde, schwarzblaue Masse oder ein krystallinisches, sehr hartes Pulver und ist ganz unschmelzbar. Es bildet eine Anzahl von Sauerstoff- und Chlorverbindungen, von welchen das Osmiumtetroxyd (Ueberosmiumsäureanhydrid, fälschlich Osmiumsäure, Ueberosmiumsäure genannt) OsO_4, gelbe Krystalle vom Schmp. 100°, leicht löslich in Wasser, von stechenden Geruch, in der Histologie zum Härten und zum Färben, sowie (ebenso wie das tiefrothe Octaëder bildende Kaliumosmat $K_2OsO_4 + 2\,H_2O$) arzneilich in subcutaner Injection gegen Epilepsie und äusserlich als Aetzmittel verwendet wird. Die Dämpfe des Osmiumtetroxyds reizen die Schleimhäute heftig.

A. KWISDA.

Proteïnstoffe (Eiweisskörper, Albuminstoffe). Unter Proteïnstoffen oder Eiweisskörpern begreift man eine Reihe stickstoffhaltiger organischer Substanzen, die, in der Natur weit verbreitet, bei mannigfachen Unterschieden im Einzelnen, doch so viel gemeinsames in ihrem chemischen Verhalten und namentlich in ihrer physiologischen Bedeutung darbieten, dass man sie in eine Gruppe zusammengefasst hat. Den Namen Eiweisskörper (Albuminstoffe) verdanken sie einer hierher gehörigen Substanz,

die ein wichtiger Bestandtheil des Weissen vom Vogelei (album ovi) ist. Die Bezeichnung Proteïnstoffe (von πρωτεύω, ich nehme den ersten Rang ein) bezieht sich auf die hervorragende physiologische Rolle, die ihnen zukommt. Die wichtigsten unter ihnen sind nämlich primäre Spaltungsproducte der Leichen sämmtlicher Zellen, pflanzlicher wie thierischer. Die organische Substanz, die man aus allen Protoplasmen erhält, besteht zum grösseren Theil aus Eiweisskörpern. Sie bilden daher bei allen Thieren die Hauptmasse der festen Bestandtheile ihrer Organe, und finden sich auch, nicht an zellige Elemente gebunden, in wässeriger Lösung in manchen ihrer Flüssigkeiten, wie Blut, Lymphe, Drüsensecrete. In den Pflanzen allerdings, deren Leiber meistens zum grösseren Theile aus secundären Zellgebilden (wie Membranen aus Cellulose etc.) bestehen, treten sie an Menge zurück und finden sich nur in den Samen besonders reichlich. Gleichwohl stellen die Pflanzenzellen die Hauptbildungsstätte der Eiweisskörper dar. Zwar ist über die Entstehung derselben Näheres noch nicht bekannt, doch ist so viel sicher, dass der Stickstoff der Eiweisskörper in erster Linie aus der Salpetersäure und dem Ammoniak des Bodens und der Atmosphäre, zum geringeren Theile aus dem freien Stickstoff der letzteren bezogen wird. Ihren Kohlenstoff verdanken sie der Kohlensäure spaltenden Thätigkeit des Chlorophylls. Die ersten stickstoffhaltigen Substanzen, welche gebildet werden, scheinen Amidosäuren zu sein, aus denen durch Anfügung stickstofffreier Verbindungen (vielleicht Kohlenhydrate) die Eiweisskörper gebildet würden. Der thierische Organismus ist zu solchen Synthesen von Eiweiss aus den Elementen nicht befähigt. Dagegen vermag er complicirtere Eiweisskörper aus einfacheren zu bilden, z. B. den Blutfarbstoff, die Nucleoalbumine, die Nucleïne, Mucine etc. Aber den weitaus grössten Theil der Eiweisskörper, deren er zum Aufbau seiner Organe bedarf, muss er von der Aussenwelt, in letzter Instanz von den Pflanzen entlehnen. Die Eiweisskörper stellen somit die wichtigsten Nahrungsstoffe der Thiere dar.

Elementare Zusammensetzung. Alle Albuminstoffe enthalten die Elemente C, H, N, O und die meisten von ihnen auch S. Einige, speciell die dem Zellkern angehörenden, besitzen P. Schliesslich zeigen manche einen Gehalt von Fe, dem speciell im Blutfarbstoff eine wichtige physiologische Rolle zukommt. Beim Verbrennen hinterlassen sie meistens mehr oder weniger Asche, von der es nicht feststeht, wie weit sie in jedem einzelnen Falle nur eine Verunreinigung oder, was für manche sicherlich zutrifft, einen wesentlichen Bestandtheil der betreffenden Substanz ausmacht. In der procentischen Zusammensetzung zeigen sie zwar zum Theil bedeutende Unterschiede, doch liegen die gefundenen Werthe innerhalb folgender Grenzen:

C	50— 55	Procent
H	6·5— 7·3	„
N	15·0—18·0	„
O	10·0—23·5	„
S	0·3— 2·2	„

Sie bestehen also zur Hälfte aus Kohle. Ob die einzelnen Kohlenstoffatome nur in kettenförmiger, oder, wenigstens zum Theil, sich auch in ringförmiger Verbindung im Molecül befinden, ist nicht endgiltig entschieden. Doch ist man im allgemeinen geneigt, das letztere anzunehmen. Denn bei dem Abbau des Eiweissmolecüles auf den verschiedenen Wegen der Spaltung erhält man Producte, die der aromatischen Reihe angehören (Tyrosin, Indol etc.). Ebenso hat man in Pflanzenkeimlingen neben mehreren von auch sonst als Producte der Eiweissspaltung bekannten und der aliphatischen Reihe zugehörigen Amidosäuren auch einige aromatische gefunden, wie das Tyrosin und die α-Phenylamidopropionsäure.

Aber anderseits zeigen die Organismen keine besondere Neigung, aromatische Substanzen zu assimiliren. Vielmehr sehen wir, dass solche Körper, einem Thiere beigebracht

von einer Verbindung der Fettreihe aufgegriffen und möglichst rasch hinausgeleitet werden. So wird z. B. die Benzoësäure, mit Amidoessigsäure gepaart, als Hippursäure ausgeschieden. Und wie dies die erste im thierischen Organismus verlaufende Synthese ist, welche man kennen lernte, so stellen auch die meisten übrigen, soweit sie näher studirt sind, der Bildung der Hippursäure analoge Erscheinungen dar. Zudem enthalten ja gerade sehr viele von denjenigen Substanzen, welche wegen ihrer specifischen Wirkungen auf die Organismen von der Kunst des Arztes bald zu ihrer Vernichtung als sogenannte Antiseptica, bald als werthvolle Heilmittel zu ihrer Kräftigung verwendet werden, ringförmige verbundene Kohlenstoffgruppen. Schliesslich werden im Verlauf des normalen Stoffwechsels niemals aromatische Substanzen weder als End-, noch als Zwischenproducte geliefert. Diese von chemischer Seite so einleuchtende Annahme eines aromatischen Kernes im Eiweissmolecül erweist sich demnach zum mindesten als ein nichtsweniger denn physiologisches Postulat.

Der Stickstoff ist im Eiweiss mit seinen Affinitäten theils an H, theils an C gebunden, niemals aber an O. Nitro- und Nitrosoverbindungen haben für die Lebewesen, falls man von den salpetersauren und salpetrigsauren Salzen Abstand nimmt, überhaupt keine Bedeutung. Diese sind zwar, wie schon oben erwähnt, eine wesentliche Quelle des Stickstoffes in der belebten Materie, aber doch nur, um in dem Moment, da sie in ihren Kreislauf treten, zu Ammoniak reducirt zu werden. Die Eiweissverbindungen sind also Amidoverbindungen, in welcher Form sie den Stickstoff bei den verschiedensten Spaltungen hergeben. Dagegen erhält man bei ihrer Zersetzung innerhalb des Organismus Körper wie Harnsäure, Harnstoff, Kreatin, die nahe Beziehungen zur Gruppe des Cyans erkennen lassen. Man ist deshalb von mancher Seite geneigt, dem Eiweissmolecül, solange es dem lebenden Protoplasma angehört und welches man schlechtweg als „lebendes“ Eiweiss bezeichnet hat, eine andere Gruppirung seiner Atome zuzuschreiben als demjenigen Complex, der als Spaltungsproduct seiner Leiche gewonnen wird, und den man „todtes“ Eiweiss genannt hat. Im ersteren würde der Stickstoff, wenigstens zum Theil, mit allen seinen Affinitäten an Kohlenstoff gebunden, d. h. als Cyangruppe enthalten sein und diese die grössere Beweglichkeit der Atome im „lebenden“ Eiweiss und seine höhere Fähigkeit zu intramolecularen Umlagerungen erklären.

Aber wie dem auch sein mag, ob der Stickstoff theils als Amidoverbindung in ihm enthalten ist oder nicht, jedenfalls befindet er sich in zweierlei Festigkeit der Bindung im Eiweiss, denn es gelingt, einen Theil desselben durch Einwirkung von heisser Alkalilauge oder gespannten Wasserdämpfen als Ammoniak abzureissen, während der grössere Rest diesem Angriffe Widerstand leistet. Unter denselben Bedingungen erhält man auch einen Theil des Schwefels, dessen Menge zwar in den verschiedenen Eiweisskörpern sehr variirt, aber stets gering ist, in der Form von Schwefelwasserstoff.

Moleculargrösse. Die Feststellung der Moleculargrösse der Eiweisskörper stösst auf grosse Schwierigkeiten, da man sie mit wenigen Ausnahmen nur im amorphen Zustande kennt. Die älteste bekannte krystallisirte Eiweissverbindung ist die des Blutfarbstoffes. Derselbe ist sowohl in seiner Krystallform wie in seiner elementaren Zusammensetzung, innerhalb einiger Grenzen, je nach der Thierspecies verschieden.

Für denjenigen des Hundebluts hat man die Formel $C_{636}H_{1025}N_{164}FeS_3O_{181}$ und das Moleculargewicht 14129 berechnet. Später entdeckte man in einigen Pflanzensamen krystallisirte Albuminstoffe, die man als Krystalloide oder Aleuronkrystalle beschrieb. Aehnliche Dinge sah man dann im Dotter der Eier von Batrachiern, Fischen und Cheloniern und bezeichnete sie als Dotterplättchen. Von diesen krystallisirten Eiweisskörpern wurden zuerst diejenigen der Paranuss (Bertholletia excelsa) durch Schlämmen und Decantiren isolirt und dann durch Umkrystallisiren gereinigt. Später gelang es, krystallisirte Verbindungen derselben mit alkalischen Erden, speciell mit Magnesium herzustellen. Aus solchen Verbindungen berechnete man unter der Annahme, dass sie ein Molekül Magnesiumoxyd enthielten, das Moleculargewicht des Eiweisses zu 2757. Auch amorphe Verbindungen von Eiweiss mit einem Metall mit constantem Procentgehalt an diesem hat man zur Grundlage der Berechnung genommen. Solche Verbindungen erhielt man durch Fällen von Hühnereiweiss mit Kupfersulfat. Dieselben enthielten 1·35 oder 2·64% Cu. Für

den ersten Fall wurde das Moleculargewicht (bei Annahme von ein Atom Kupfer im Molekül) zu 4618 berechnet.

Spaltungsproducte. Es ist leicht begreiflich, dass ein so grosses Molekül mit allein mehreren hundert Kohlenstoffatomen, in kleinere Stücke zerschlagen, um einen Einblick in seinen chemischen Bau zu erlangen, eine grosse Zahl solcher Trümmer von mannigfaltiger Beschaffenheit liefern muss. Dieselben sind verschieden je nach der Art der Einwirkung, der sie ihre Entstehung aus dem Eiweiss verdanken. Aber allgemein wiederkehrende Spaltungsproducte sind Ammoniak, Schwefelwasserstoff und drei Amidosäuren, Leucin, Tyrosin und Asparaginsäure. Sie entstehen sowohl bei Anwendung gespannter Wasserdämpfe wie beim Kochen mit Mineralsäuren und Alkalilaugen. Solange die letzteren nur in verdünnter Lösung angewendet werden, unterscheiden sie sich in ihrer Wirkung nicht. Erst wenn sie in concentrirter Form reagiren, werden weitere Producte gebildet, welche, zum Theil übrigens secundäre Zersetzungen obiger Amidosäuren, Spaltungen nach verschiedenen Richtungen andeuten. Ammoniak und Schwefelwasserstoff sollen hier nicht weiter besprochen werden. Wir gehen gleich zu den Amidosäuren über (vergl. auch S. 189).

Leucin, $C_6H_{13}NO_2$. In reinem Zustande bildet es glänzende, dünne Blättchen. Doch erhält man es gewöhnlich als mikroskopische, schwach contourirte Kugeln, die häufig radiäre Streifung zeigen. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich; leichter in heissem, ebenso in Alkohol. In unreinem Zustande ist es in beiden, namentlich aber in heissem Weingeist sehr viel leichter löslich; Säuren und Alkalien lösen es leicht auf. Vorsichtig erhitzt, schmilzt es bei 170° und gibt ein wolliges Sublimat, bei höherer Temperatur zersetzt es sich unter Bildung von CO_2, NH_3 und Amylamin. Es löst Kupferoxydhydrat auf, reducirt es aber auch in der Wärme nicht. Durch salpetrige Säure wird sein Stickstoff als solcher eliminirt und es geht in Leucinsäure über. Durch Schmelzen mit Kali sowie durch Fäulnis wird es in Valeriansäure und Ammoniak zerlegt.

Zum Nachweis kann man sich der mikroskopischen Diagnose, seines Verhaltens beim Erhitzen auf 170° und der Scherer'schen Probe bedienen: Man erhitzt es mit Salpetersäure auf Platinblech, wobei es einen farblosen Rückstand hinterlässt, der mit Natronlauge weiter erwärmt, sich zunächst gelb bis braun färbt und allmälig in einen ölartigen Tropfen, der auf dem Blech, ohne es zu benetzen, herumrollt, verwandelt wird.

Das Leucin ist optisch activ, doch hat man für Präparate verschiedener Provenienz abweichende Werthe für die specifische Rotation gefunden. Für Leucin aus Caseïn und Conglutin ergab sich in salzsaurer Lösung $[\alpha]_D = + 17{\cdot}54°$, in alkalischer für ersteres $+ 6{\cdot}65°$, für ein aus Rübenmelasse gewonnenes $[\alpha]_D = + 8{\cdot}05$. Aus Elastin und anderen Eiweisskörpern hat man durch Spaltung mit Schwefelsäure inactives Leucin dargestellt. Das aus verschiedenen pflanzlichen und thierischen Eiweisskörpern durch Pankreasverdauung oder Spaltung mit Salzsäure erhaltene Leucin kann durch Erhitzen mit Barythydrat auf 160° optisch inactiv gemacht werden. Dieses inactive stimmt vollständig mit der durch Synthese gewonnenen α-Amido-isobutylessigsäure $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2-CH(NH_2)-COOH$ überein. Beide können durch Penicillium glaucum in ein Leucin verwandelt werden, das gerade so viel nach links dreht, als das ursprünglich aus Eiweiss gewonnene nach rechts. Wenn also wohl das bei der Spaltung des Eiweisses entstehende Leucin zum grösseren Theile obige Constitution besitzt, so scheint es doch, als ob dabei ausserdem noch andere Leucine gebildet würden.

Tyrosin. Seiner Constitution nach ist es Paroxyphenyl-α-amidopropionsäure =

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}OH\\CH_2 - CH(NH_2)\,.\,COOH.\end{matrix}$$

Es bildet meist mikroskopische, farblose, zu Büscheln vereinigte Krystalle, die in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem löslich sind. In Lösungen von kaustischen wie kohlensaurem Alkali löst es sich leicht, ebenso in Ammoniak. in Alkohol und Aether ist es unlöslich, durch Einwirkung starker Salpetersäure

wird es gelöst und in salpetersaures Nitrotyrosin verwandelt, das nach einiger Zeit als gelbes Krystallpulver ausfällt. Mit Kali geschmolzen wird es in Paroxybenzoësäure, Essigsäure und Ammoniak gespalten. Durch die Fäulnis geht es zunächst in Hydroparacumarsäure $C_6H_4<^{OH}_{C_3H_5O_2}$, weiter in Paroxyphenylessigsäure, schliesslich in Parakresol und Kohlensäure über. Dabei bildet sich, zumal bei Anwesenheit von Sauerstoff auch reichlich Phenol. Das aus Eiweiskörpern auf verschiedene Weise gewonnene Tyrosin ist optisch activ mit Ausnahme des durch Erhitzen mit Baryt abgespaltenen, das ebenso wie das synthetisch gewonnene inactiv ist. Die Werthe für die specifische Rotation wurden bei verschiedenen Präparaten abweichend gefunden, doch zeigten die meisten, sowohl in salzsaurer wie in alkalischer Lösung Linksdrehung. Die gefundenen Werthe liegen zwischen — 7,98°—15,6°. Nur ein aus etiolirten Rübenkeimlingen gewonnenes, ergab Rechtsdrehung und zwar + 6,85.

Zur Erkennung des Tyrosins kann man sich folgender Reactionen bedienen.

1. Mit Millon's Reagens erhitzt, gibt es zunächst Rothfärbung, später einen rothen Niederschlag.

2. Reaction von Piria. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es gelöst, wobei eine rothe Farbe entsteht, die bald verschwindet. Bei längerer Einwirkung unter gelinder Erwärmung wird Tyrosinsulfonsäure gebildet. Die Lösung derselben in Wasser gibt nach vollständiger Sättigung mit Baryum- oder Calciumcarbonat ein Filtrat, das sich mit Eisenchlorid violett färbt.

Asparaginsäure, Amidobernsteinsäure, $\begin{array}{l} CH(NH_2)\ .\ CO_2H \\ | \\ CH_2\ .\ CO_2H, \end{array}$ krystallisirt in rhombischen Prismen, die in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leicht löslich sind. Die aus Eiweisskörpern dargestellte ist optisch activ und dreht in wässeriger und alkalischer Lösung das polarisirte Licht nach links, in saurer nach rechts. Für salpetersaure Lösung fand man $[\alpha]_D = + 25{,}16^0$. In wässeriger oder schwach salzsaurer Lösung auf 180° erhitzt, büsst sie ihre specifische Rotation ein und erweist sich dann ebenso inactiv als die auf synthetischem Wege dargestellte. Durch salpetrige Säure wie durch Fäulniss wird sie in Aepfelsäure verwandelt. Mit Kupferoxyd bildet sie ein mit 4½ Mol. H_2O in blauen Nadeln krystallisirendes Salz, das in kochendem Wasser löslich ist.

Werden zur Spaltung des Eiweisses mit Alkali oder Mineralsäure diese Reagentien in concentrirter Form angewandt, so weichen die fernerhin gebildeten Producte wesentlich von einander ab. Durch längere Einwirkung kochender Alkalilaugen erhält man ausser weiteren Mengen von Ammoniak, Kohlensäure, Oxalsäure, Essigsäure, Valeriansäure, Buttersäure und Indol und Scatol, welche letztere man namentlich reichlich beim Schmelzen mit Kali gewinnt. Dieselben Körper entstehen auch bei der Fäulniss des Eiweisses, welche sich demnach als ein der Kalischmelze verwandter Vorgang erweist.

Indol, $C_6H_4<^{CH}_{NH}>CH$, krystallisirt aus wässeriger Lösung in glänzenden Blättchen. Es schmilzt bei 52° und siedet bei 245—246°, ist aber mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Man kann es daher aus faulen Flüssigkeiten durch Destillation von einer grossen Zahl anderer darin enthaltener Körper trennen. Es ist in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Ligroin leicht löslich. Fügt man zu einer Lösung von Indol in Benzol Pikrinsäure, so erhält man einen Niederschlag von rothen, glänzenden Krystallen, die sich aus heissem Alkohol leicht umkrystallisiren lassen und eine Verbindung von Indol und Pikrinsäure zu gleichen Molecülen darstellen.

Nachweis. Das Indol kann an folgenden Reactionen erkannt werden:

1. Ein mit starker Salzsäure befeuchteter Fichtenspahn wird von Indol in alkoholischer Lösung kirschroth gefärbt.

2. Fügt man salpetrige Säure haltige Salpetersäure zu einer Lösung von Indol, so tritt, falls dieselbe verdünnt ist, eine Rothfärbung ein, bei stärkerer Concentration bildet sich ein rother Niederschlag von salpetersaurem Nitrosoindol $C_{16}H_{13}(NO)N_2$, HNO_3, der sich in Wasser schwer, in Alkohol leicht, in Aether gar nicht löst. Getrocknet verpufft er beim Erhitzen.

Versetzt man Indollösungen bis zur Gelbfärbung mit einer Lösung von Nitroprussidnatrium, so werden sie auf Zusatz von Natronlauge violettblau, auf weiteren Zusatz von Salzsäure und Essigsäure rein blau.

Skatol, β-Methylindol, $C_6H_4 \left< \begin{matrix} C-CH_3 \\ NH \end{matrix} \right> CH$, entsteht neben Indol sowohl bei der Fäulnis wie bei der Kalischmelze von Eiweiss und findet sich mit ihm zusammen in den Faeces, dessen charakteristischen, widerlichen Geruch es bedingen soll. Es krystallisirt in ähnlichen Blättchen wie das Indol, schmilzt bei 95°, siedet bei 565—266°, geht aber noch leichter wie Indol mit Wasserdämpfen in das Destillat. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, schwerer in Wasser. Mit Salzsäure gibt es eine in Alkohol leicht, in Wasser und Aether unlösliche Verbindung von der Zusammensetzung $(C_9H_9N)_2Cl$, die leicht in Krystallen zu erhalten ist. In benzoliger Lösung mit Pikrinsäure versetzt, gibt es ebenso wie das Indol einen krystallinischen Niederschlag.

Nachweis. Skatol zeigt folgende charakteristische Reactionen:

1. Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspahn wird durch wässerige oder alkoholische Lösung von Skatol nicht roth gefärbt. Taucht man degegen umgekehrt einen mit heisser alkoholischer Skatollösung durchtränkten Fichtenspahn in concentrirte Salzsäure, so nimmt er eine kirschrothe Farbe an, die allmählig in Dunkelviolett übergeht.

2. Eine wässerige Skatollösung wird durch eine salpetrige Säure enthaltende Salpetersäure nur weisslich getrübt, nicht roth gefärbt.

3. Wird eine Skatollösung mit Nitroprussidnatrium und Natronlauge versetzt, so färbt sie sich gelb. Fügt man darauf $^1/_2$ Volumen Eisessig hinzu und erhitzt mehrere Minuten zum Sieden, so wird sie violett.

4. Mit Schwefelsäure erwärmt, gibt Skatol eine prachtvolle, purpurrothe Färbung.

Wendet man zur Spaltung der Eiweisskörper concentrirte Mineralsäure in der Siedehitze an, so werden ausser den oben genannten noch weitere Amidosäuren gebildet:

Glutaminsäure, $NH_2—C_3H_5(CO_2H)_2$, die also der Asparaginsäure homolog ist. Zuerst aus pflanzlichen Eiweisskörpern erhalten, betrachtete man sie eine Zeit lang als ein, dieselben von den thierischen unterscheidendes Spaltungsproduct. Später gewann man sie auch aus diesen, wie sich denn überhaupt aus den durch Abbau des Eiweissmolecüls entstehenden Körpern ein principieller Unterschied zwischen thierischen und pflanzlichen Albuminstoffen nicht herleiten lässt.

Sie krystallisirt in glänzenden Blättchen, oder in tetraëdrischen oder oktaëdrischen Krystallen des rhombischen Systems. Sie ist in Wasser und Weingeist schwer, in Alkohol und Aether gar nicht löslich. Schmelzpunkt 135—140°. Durch salpetrige Säure wird sie in die der Aepfelsäure homologe Glutarsäure $= C_5H_8O_5$ verwandelt.

Die durch Säure abgespaltene ist optisch activ und zwar rechtsdrehend, in salzsaurer Lösung ist $[\alpha]_D = + 31,7$.

Durch Einwirkung von Barythydrat auf Albuminstoffe erhalten, ist sie ebenso inactiv wie die synthetische. Doch werden beide durch Penicillium glaucum in eine active Modi-

fication überführt, welche eine ebenso grosse wie die obige nur im entgegengesetzten Sinne geltende specifische Rotation zeigt. Es wurde $[\alpha]_D = - 31{,}1$ gefunden. Aus einer wässerigen, mit Kupferoxydhydrat oder kohlensaurem Kupfer gekochten Lösung der Säure scheidet sich das Kupfersalz derselben in blauen Prismen ab, die bei nicht allzu grosser Concentration der Lösung $2^1/_2$ Molecüle Krystallwasser enthalten. Auch mit Salzsäure und Bromwasserstoffsäure bildet sie krystallisirende Salze.

Phenylamidopropionsäure, $C_6H_5 - CH_2 - CH(NH_2) - COOH$. Sie wurde zuerst aus etiolirten Pflanzenkeimlingen, später als künstliches Spaltungsproduct von pflanzlichen wie thierischen Eiweisskörpern erhalten. Sie krystallisirt aus wässeriger Lösung in glänzenden Blättchen, die bald Krystallwasser enthalten, bald nicht. Schmelzpunkt 275—280°. Sie sind in heissem Wasser leicht, in kaltem und Weingeist wenig löslich. Mit Kupfer bildet sie ein in blassblauen Krystallen erhältliches Salz. Die in der Natur sich vorfindende wie die durch Spaltung mit Salzsäure aus Eiweisskörpern gewonnene ist optisch activ, $[\alpha]_D = - 35{,}3^0$. Die synthetisch gebildete Säure ist inactiv.

Ferner werden neben diesen Monoamidosäuren 2 Diamidosäuren gebildet.

Diamidoessigsäure, $C_2H_6N_2O_2$. Sie krystallisirt in flachen Prismen. Am besten trennt man sie von den gleichzeitig entstehenden Spaltungsproducten des Eiweisses durch ihre Monobenzoylverbindung, die in farblosen, in heissem Wasser leicht, in kaltem und Alkohol unlöslichen Prismen vom Schmelzpunkt 227° krystallisirt.

Diamidocapronsäure, $C_6H_{14}N_2O_2$. Eine solche ist wahrscheinlich ihrer Constitution nach die durch Spaltung mit Salzsäure, wie auch durch Einwirkung von Barythydrat oder Pankreasfäulnis aus verschiedenen thierischen Eiweisskörpern erhaltene und Lysin genannte Substanz. Sie bildet mit Salzsäure eine in absoluten Alkohol unlösliche krystallisirte Verbindung, aus der man mittelst Bleioxydhydrat die nicht krystallisirbare und leicht zersetzliche freie Base erhalten kann.

Mit dieser Base zusammen werden durch Phosphorwolframsäurefällung der Spaltungsproducte zwei weitere basische Körper erhalten.

Man konnte nämlich aus derselben die Salpetersäureverbindung einer Base zusammen mit salpetersaurem Silber in Form eines Doppelsalzes isoliren, das in langen, prachtvollen, silberglänzenden Nadeln krystallisirt, die in Wasser leicht löslich sind und aus dieser Lösung durch Alkohol und nachherigen Zusatz von Aether gefällt werden können. Es entsteht dabei zunächst ein öliger Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Die Analyse dieses Salzes führte zur Formel $C_6H_{13}N_3O_2HONO_2 + AgONO_2$. Daraus ergibt sich, da es wahrscheinlich ein Molecül Krystallwasser enthält, für die freie Base die Formel $C_6H_{11}N_3O$, die der des Kreatinins: $C_4H_7N_3O$ empirisch homolog ist. Sie wird als **Lysatinin** bezeichnet. Die wasserhaltige Substanz, **Lysatin** genannt, mit der Formel $C_6H_{12}N_3O_2$, entspräche dann dem Kreatin $C_4H_9N_3O_2$. Da das Kreatinin durch Kochen mit Barytwasser Harnstoff liefert, unterwarf man das Lysatinin derselben Einwirkung. Man erhielt dabei, ausgehend von 10 Gramm obigen Doppelsalzes 1 Gramm salpetersauren Harnstoff. Dies hat zur Meinung geführt, dass auch im Organismus der Harnstoff nicht nur durch Oxydation, wie man bis dahin annahm, sondern auch durch Spaltung aus dem Eiweiss hervorgehen könnte. Man hat sogar berechnen wollen, dass aus hundert Gramm Eiweiss 3,8 Gramm Harnstoff, also ein Achtel der innerhalb 24 Stunden ausgeschiedenen Durchschnittsmenge, auf diese Weise gebildet werden könnten.

Erhitzt man Eiweisskörper mit Barythydrat im zugeschmolzenen Rohre auf 150—200°, so erhält man (neben Spuren von Pyrrol) NH_3, CO_2, Essigsäure, Oxalsäure und einen festen Rückstand, der 96—97% des angewandten Eiweisses beträgt und sich um so mehr in seiner Zusammensetzung von derjenigen des Ausgangsmaterials entfernt, je höher die Temperatur und je grösser die Menge des Baryts war, die man einwirken liess. Gleichwohl zeigt er eine ziemlich constante Zusammensetzung von im Mittel:

47,7—49, 5% C, 7,7—8,3% H, 12,4—13% N.

Derselbe scheint ein Gemenge verschiedener Amidosäuren zu sein. Man hat aus ihnen Tyrosin und Leucin in je nach der Einwirkung wechselnder

Menge isolirt, ferner die sogenannten Leuceïne $CnH_{2n-1}NO_2$, vermuthlich eine Verbindung verschiedener Amidosäuren, ebenso wie die Glucoproteïne $CnH_2N_2nO_4$, die mit den Leuceïnen zusammen die Hauptmenge dieses festen Rückstandes derselben bilden.

Durch Oxydation der Eiweisskörper nach den verschiedensten Methoden wurde eine grosse Reihe der mannigfaltigsten Körper, Aldehyde und Säuren der aliphatischen und aromatischen Reihe sowie Nitrile, die ja auch bei der Oxydation von Amidosäuren entstehen, erhalten. Eines der ersten Oxydationsproducte des Eiweisses scheint die als **Oxyprotsulfonsäure** bezeichnete Substanz zu sein. Sie bildet sich bei gemässigter Einwirkung von Kaliumpermanganat und hat die Zusammensetzung

$$51{,}21\%\ C;\ 6{,}89\ H;\ 14{,}59\%\ N;\ 1{,}77\ S;\ 25{,}54\%\ O.$$

Sie ist amorph, in Wasser, Alkali und Mineralsäure, sowie in Neutralsalzlösungen organischer Säuren, auch in Lösungen von Na_2HPO_4, aber nicht von NaCl löslich. Sie gibt nicht wie die Eiweisskörper einen Theil ihres Schwefels an kochende Kalilauge ab. Ebensowenig kann man Tyrosin und Phenol, oder Indol und Skatol, wohl aber Benzol aus ihr abspalten. Dementsprechend erhält man aus ihr durch weitere Oxydation Benzoësäure.

Durch verschiedene sogenannte proteolytische Fermente des Thier- und Pflanzenreiches werden die Eiweisskörper in der dem Einfluss gespannter Wasserdämpfe analogen Weise zerlegt. Sie werden nämlich zunächst in Eiweisskörper von geringerer Moleculargrösse und dementsprechender grösserer Löslichkeit gespalten. Diese zerfallen dann, je nach den obwaltenden Bedingungen weiter in CO_2, NH_3, und die Amidosäuren Leucin, Tyrosin, Asparaginsäure etc. Zu eben denselben Producten führt auch zu Anfang die zerstörende Wirkung der Fäulniss, welche durch secundäre Veränderung der zunächst gebildeten bei Abwesenheit von Sauerstoff die Entstehung der mannigfaltigsten Körper veranlasst; dagegen bei hinreichender Mitwirkung desselben in der Bildung von CO_2 und NH_3 ihr Ende findet.

Allgemeine Reactionen der Eiweisskörper.

Sie sind, wie schon oben angegeben, mit wenigen Ausnahmen nur in amorphem Zustande bekannt. Einige sind in Wasser löslich, andere nicht. Von den letzteren lösen sich manche in Neutralsalzlösungen, aus denen sie durch Verdünnung mit Wasser wieder ausgeschieden werden. Fast alle lösen sich unter Veränderung ihrer ursprünglichen Eigenschaften in verdünnten Alkalilösungen und Mineralsäuren. Einige pflanzliche sind in warmem Weingeist löslich. In Aether sind alle unlöslich. Die Lösungen von Proteïnstoffen drehen die Ebene des polarisirten Lichtes nach links.

Die im Folgenden aufgeführten allgemeinen Eiweissreactionen beziehen sich vorzüglich auf die Eiweisskörper im engeren Sinne (S. weiter unten bei der Synopsis der Eiweissstoffe), zum Theil gelten sie allerdings für alle Proteïnstoffe.

I. Fällungsreactionen.

I. Kochprobe. Erhitzt man eine wässrige Lösung von Eiweiss auf eine bestimmte Temperatur, so geht es in eine feste Modification über, aus der es nicht mehr in seine ursprüngliche Form zurückgeführt werden kann. Man spricht dann von Coagulation und bezeichnet den Wärmegrad, bei welchem diese eintritt als Coagulationstemperatur, die für die einzelnen Eiweisskörper characteristisch ist, trotzdem sie je nach der Anwesenheit grösserer oder geringerer Mengen von Neutralsalz und dem Procentgehalt an Eiweiss innerhalb gewisser Grenzen schwankt. Auch die Reaction der Lösung hat auf das Zustandekommen der Coagulation einen bestimmten Einfluss. Bei alkalischer

tritt sie überhaupt nicht ein, bei neutraler nur unvollständig und erst bei saurer wird sie vollständig, so dass sie zu quantitativer Bestimmung von Eiweiss in Lösungen benützt werden kann. Ebenso wie die Hitze wirkt auch das Hinzufügen des mehrfachen Volumens starken Alkohols. Auch hierdurch werden die Eiweisskörper coagulirt und werden, falls sie hinreichend lange dem Einfluss des Alkohols ausgesetzt waren, in Wasser unlöslich. Dabei ist ebenfalls das Vorhandensein von Neutralsalz und saurer Reaction nothwendige Vorbedingung. Verdünnter Alkohol wirkt nicht in derselben Weise, indem er zwar die Eiweisskörper auch aus ihren Lösungen fällt, aber nicht so verändert, dass sie in Wasser unlöslich werden. Diese coagulirten Albuminstoffe werden durch Alkali oder Säure namentlich in der Wärme gelöst, wobei sie in besondere Formen von Eiweisskörpern, in die auch die ursprünglichen, ohne erst das Stadium der Coagulation zu passiren, bei der Einwirkung derselben Reagentien übergehen, in die sogenannten Alkalialbuminate und Acidalbumine verwandelt werden.

2. Die Albuminstoffe werden durch Sättigung ihrer Lösung mit einem Neutralsalz wie $(NH_4)_2SO_4$, NaCl u. s. f. mehr oder weniger vollständig, aber stets ohne Veränderung ihrer ursprünglichen Eigenschaften ausgefällt. Doch verlangen die einzelnen Eiweisskörper zu ihrer vollständigen „Aussalzung“ verschiedene Salze. Die allgemeinste Brauchbarkeit für diesen Zweck hat das $(NH_4)_2SO_4$. Dieses erweist sich als ein Scheidungsmittel zweier grosser Gruppen von Albuminstoffen, indem seine gesättigte Lösung von den durch hydrolytische Spaltung gebildeten Körpern, den Albumosen und Peptonen, die letzteren leicht aufnimmt, während sie die ersteren und die Muttersubstanzen derselben davon gänzlich ausschliesst.

3. Ferner werden die Eiweisskörper in ihrer wässrigen Lösung coagulirt und gefällt durch Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Metaphosphorsäure, nicht aber durch Orthophosphorsäure. Unterschichtet man eine eiweisshaltige Flüssigkeit mit Salpetersäure, so erscheint an der Berührungsstelle ein weisser Ring, der aus gefälltem Albumin besteht. Es ist dies eine sehr empfindliche Probe (Heller'sche Probe.) In einem grossen Ueberschuss von Salzsäure oder Schwefelsäure sind diese Coagula schon in der Kälte löslich. Ueberschüssige Salpetersäure wirkt nicht in derselben Weise. Dagegen wird ein solcher Salpetersäure-Eiweissniederschlag von weiteren Mengen Eiweiss in der Flüssigkeit in Lösung gehalten.

4. Die neutralen Lösungen von Eiweisskörpern werden gefällt durch viele Salze der Schwermetalle (wie Sublimat, Eisenchlorid, Bleiacetat sowohl neutrales wie basisches, Kupfersulfat). Es bilden sich unlösliche Verbindungen des Metalls mit dem Eiweiss, aus denen das letztere durch Zerlegung z. B. mit Schwefelwasserstoff wiedergewonnen werden kann. Auf dieser Beziehung der Metalle zum Eiweiss beruht zum Theil ihre ätzende und desinficirende Wirkung (z. B. Sublimat) oder ihre Verwendung als Styptica (z. B. Eisenchlorid), andererseits erklärt sich daraus der Gebrauch von eiweisshaltigen Flüssigkeiten, speciell Milch als Antidote bei acuten Metallvergiftungen.

5. Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure und Kaliumquecksilberjodid (unter dem Namen Brücke'sches Reagens verwendet) fällen bei Gegenwart einer freien Mineralsäure, welche beim Brücke'schen Reagens Salzsäure sein muss, die Eiweisskörper quantitativ aus.

6. Einige organische Säuren wie Gerbsäure, besonders bei Gegenwart von freier Essigsäure, Pikrinsäure (der wesentliche Bestandtheil des Esbach'schen Reagenses), ferner Trichloressigsäure und namentlich Ferrocyanwasserstoffsäure fällen Eiweisskörper aus ihren Lösungen aus. Fügt man zu einer selbst äusserst verdünnten Lösung von Eiweiss Ferrocyankalium oder Ferricyankalium und Essigsäure, so erhält man einen deutlichen Niederschlag, der aus Eiweiss und Ferro- oder Ferricyanwasserstoffsäure besteht und an der Luft bald blau

wird, indem sich Berlinerblau und Cyanwasserstoff bildet. Es gilt dies als die empfindlichste Reaction zum Nachweis von Eiweiss in Flüssigkeiten. Doch ist es rathsam, mit dem erhaltenen Niederschlag noch weitere Reactionen, speciell die MILLON'sche (s. unten) anzustellen, um sich zu überzeugen, dass er auch wirklich Eiweiss enthält. Andernfalls ist man vor Täuschungen keineswegs sicher. Uebrigens gilt hier wie für alle qualitativen Reactionen, dass man sich mit einer allein für den endgiltigen Nachweis nicht begnügen darf.

II. Färbungsreactionen.

1. MILLON'sche Reaction: Mit einem Ueberschuss von MILLON's Reagens (einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, die etwas salpetrige Säure enthält) versetzt, entsteht in einer eiweisshaltigen Flüssigkeit ein rothgefärbtes Gerinnsel. Diese Rothfärbung durch MILLON's Reagens, welche wir schon oben beim Tyrosin kennen gelernt haben, geben alle aromatischen Derivate mit einer Hydroxylgruppe im Benzolkern. Daher gelingt sie auch bei allen Proteïnstoffen, mit Ausnahme von Antipepton und Leim, aus denen Tyrosin nicht abgespalten werden kann.

2. Xanthoproteïnsäurereaction. Mit starker Salpetersäure geben die Eiweisskörper ein gelbes Coagulum und bei längerer Einwirkung oder beim Erhitzen eine ebenso gefärbte Lösung, die nach Uebersättigung mit Alkali orangeroth wird.

3. Biuretreaction. Setzt man zu einer Eiweisslösung Alkalilauge hinzu und dann tropfenweise eine sehr verdünnte Lösung von Kupfersulfat, so erhält man entweder schon in der Kälte (bei den Albumosen und Peptonen) oder erst beim Erhitzen (bei allen übrigen Albuminstoffen) eine violette Färbung. Dieselbe Reaction gibt auch ein Biuret genanntes Derivat des Harnstoffs, wovon sie ihren Namen hat, trotzdem sie nicht etwa auf der Entstehung dieses Körpers aus den Eiweisskörpern beruht.

4. Reaction von ADAMKIEWICZ. Löst man etwas coagulirtes Eiweiss in Eisessig und lässt tropfenweise concentrirte Schwefelsäure hinzufliessen, so wird die Lösung rothviolett und zwar um so rascher je höher die Temperatur ist. Die Lösung zeigt schwache Fluorescenz und einen Absorptionsstreifen zwischen den Spectrallinien b und F.

5. LIEBERMANN'sche Reaction. Von conc. Salzsäure werden Proteïnstoffe, namentlich nach vorheriger Reinigung mit Alkohol und Aether mit schöner blauvioletter Farbe gelöst.

6. Mit conc. Schwefelsäure und etwas Rohrzucker geben alle Proteïnstoffe eine rothe Farbe. Dieselbe Reaction zeigen die Gallensäuren (PETTENKOFER'sche Reaction) und eine Reihe anderer Stoffe.

7. FRÖHDE'sche Reaction. Durch Behandeln mit molybdänsäurehaltiger Schwefelsäure werden die Proteïnstoffe im festen Zustand blau gefärbt.

Synopsis der Proteïnsubstanzen.

Für die Eintheilung der Eiweisskörper in verschiedene Gruppen empfiehlt sich zunächst eine gesonderte Besprechung von I. thierischen, II. pflanzlichen Eiweissstoffen, zwischen denen zwar ein principieller Unterschied nicht besteht, von denen aber doch jede für sich mancherlei Besonderheiten darbieten und überdies die ersteren, auch abgesehen von ihrer grösseren Mannigfaltigkeit in physiologischer wie chemischer Hinsicht und ihrer eingehenderen Bekanntschaft, für den Zweck dieser Darstellung eine tiefer gehende Aufmerksamkeit verdienen als die letzteren.

Thierische Proteïnstoffe (Eintheilung). Unter diesen gruppiren sich um den Albuminstoff des Eiweiss, der ja der ganzen Classe den Namen gab, eine Anzahl von Körpern, die mit jenem die nächste Aehnlichkeit zeigen. Man bezeichnet sie als (A) Albuminstoffe im engeren Sinne.

Von diesen werden einige durch unbedeutende Eingriffe, als unmittelbare Spaltungsproducte sämmtlicher Protoplasmen erhalten. Es sind dies (1) die ursprünglichen oder genuinen oder nativen Eiweisskörper, an diese schliessen sich zwei ebenfalls in der Natur, aber nur unter besonderen Bedingungen gebildete Eiweisskörper an, nämlich (2) das Fibrin und (3) das Amyloid. Alle diese Körper werden durch Hitze in die (4) Gruppe der sogenannten coagulirten Eiweissstoffe übergeführt. Durch Einwirkung von Mineralsäuren gehen sie über (5) in die Acidalbumine, durch Alkali in die (6) Albuminate. Bei der hydrolytischen Spaltung zerfallen sie in (7) Albumosen und (8) Peptone.

Die 2. Classe umfasst mehrere Körper von ausserordentlich verschiedenen Eigenschaften, die aber alle eine complexe Verbindung eines Albuminstoffes (im engeren Sinne) mit einem Bestandtheil anderer Art darstellen. Sie werden (B) Proteïde genannt. Hierher gehören: 1. Die Nucleïne. 2. Die Nucleoalbumine, die beide als allgemeine Zellbestandtheile anzusehen sind. 3. Das Hämoglobin. 4. Die Mucine und Mucoide. 5. Das Chondrin.

Als letzte Gruppe schliesst sich eine Reihe von Substanzen an, die sich von den Gliedern der beiden vorhergehenden Abtheilungen wesentlich unterscheiden, aber doch sowohl in ihrer elementaren Zusammensetzung und in ihrem allgemeinen chemischen Verhalten mancherlei Analogie mit jenen zeigen, als auch gerade in genetischer Hinsicht (innerhalb des Organismus) die nächsten Beziehungen zu ihnen haben: (C) Albumoïde oder Albuminoïde. Es sind dies 1. Keratine. 2. Elastin. 3. Collagen und Glutin. 4. Skeletine, so genannt, da sie, und zwar lediglich bei niedern Thieren, als Gerüstsubstanzen verwandt werden.

III. Thierische Proteïnstoffe.

A. Albuminstoffe (im engeren Sinne).

1. Native, genuine Albuminstoffe.

Diese, in allen thierischen Organen und vielen ihrer Flüssigkeiten weit verbreitet, zerfallen nach ihrer Löslichkeit in Wasser in zwei Gruppen. Die einen sind in reinem, salzfreiem Wasser leicht löslich, sie werden als Albumine schlechtweg bezeichnet, die anderen sind darin unlöslich und werden Globuline genannt.

a) **Albumine.**

Sie werden aus ihrer wässrigen Lösung weder durch verdünnte Säuren, noch durch verdünnte kohlensaure Alkalien gefällt. Auch beim Sättigen derselben mit NaCl oder $MgSO_4$ werden sie nicht gefällt, wohl aber beim Sättigen mit $(NH_4)_2SO_4$. Beim Erhitzen der wässrigen Lösung tritt bei Anwesenheit von Neutralsalzen Coagulation ein, welche nach möglichster Entfernung derselben durch Dialyse ausbleibt. Durch Säuren werden die Albumine in Acidalbumin, durch Alkalien in Alkalialbuminate übergeführt.

Die wichtigsten und eingehender studirten Albumine sind folgende:

α. ***Eieralbumin*** (Ovalbumin). Es ist damit das aus dem Hühnereiweiss gewonnene gemeint. Dies stellt eine eiweissreiche Flüssigkeit dar, die ausser dem Albumin eine oder die andere, auch sogar zwei Globulinsubstanzen enthält. Ausserdem finden sich in ihr Zucker, Lecithin, Cholesterin, Fette, Seifen und Salze. Sie ist von einem äusserst zartwandigen Fachwerk, den Chalazae durchsetzt, die aus einer dem Keratin ähnlichen Substanz zu bestehen scheinen. Dieselben müssen mit der Scheere zerschnitten werden, um das Albumin aus der Flüssigkeit zu gewinnen. Darauf wird durch ein Tuch geseiht, das Filtrat zur Entfernung der Globuline mit $MgSO_4$ gesättigt und wieder filtrirt. In diesem Filtrat fällt man das Albumin durch Sättigen mit

$(NH_4)_2SO_4$, wäscht mit gesättigter $(NH_4)_2SO_4$ Lösung aus, presst den Niederschlag ab und löst ihn schliesslich in wenig Wasser. Darauf entfernt man durch Dialyse den grössten Theil des Salzes und dunstet die Lösung bei 40—50° in flachen Schalen ein. Man erhält dann das Albumin als durchsichtige Masse von muschligem Bruch, die sich in Wasser klar löst und die Zusammensetzung zeigt:

C 52·25%; H 6·90%; N 15·25%; S 1·93%.

Die Gerinnungstemperatur liegt bei 56°, doch wechselt dieselbe bei constantem Eiweissgehalt mit der Veränderung der Concentration an Salzen. Die specifische Rotation wurde zu 37·79 gefunden, sie wird durch Säuren und Alkalien erhöht. Eine Lösung von Eier-Albumin wird durch starke Alkalilauge in eine gallertartige Masse verwandelt, dem sogenannten LIEBERKÜHN'schen Alkalialbuminat.

Das Eieralbumin kann man auch in Krystallen gewinnen. Zu diesem Zweck wird Eiereiweiss zu Schaum geschlagen und längere Zeit stehen gelassen. Darauf wird die Eiweisslösung, die sich im unteren Theile des Gefässes angesammelt hat vom Uebrigen getrennt, und zur Ausfällung der Globuline mit dem gleichen Volumen einer $(NH_4)_2SO_4$-Lösung versetzt und filtrirt. Das Filtrat lässt man in flachen Schalen verdunsten. Nach einiger Zeit hat sich eine Kruste gebildet, die aus sphärischen Aggregaten, in denen man auch bei Vergrösserung keine deutliche Krystallbildungen wahrnimmt, besteht. Diese wird wieder in halbgesättigte Ammoniumsulfatlösung gebracht und filtrirt. Das Filtrat lässt man abermals verdunsten und die ausgeschiedene Kruste wird wieder so behandelt wie vorhin. Es wird dies so oft wiederholt, bis in der Kruste neben den Globuliten mikroskopische Nadeln auftreten. Dann wird die Krystallmasse, in halbgesättigter Ammoniumsulfatlösung gelöst, in einen Dialysatorschlauch gefüllt, der in einer ebensolchen Salzlösung hängt. Indem sich diese durch Verdunsten fortwährend concentrirt, scheiden sich an der inneren Fläche des Schlauches sechsseitige Tafeln von krystallisirtem Albumin aus.

Auf diese Weise dargestelltes Albumin ergab die Zusammensetzung:

C 53·28; H 7·26; N 15·00; S 1·09.

Die in der oben beschriebenen Weise durch Verdunsten der Filtrate sich bildenden Krusten sphärischer Aggregate lösen sich nicht vollständig in halbgesättigter Ammoniumsulfatlösung. Löst man nun den Rückstand mit Wasser, versetzt mit $(NH_4)_2SO_4$ bis zur beginnenden Trübung und filtrirt wieder, so erhält man auch beim Verdunsten dieses Filtrates eine Ausscheidung von sphärischen Aggregaten, durch deren wiederholte Lösung, u. zwar des grösseren Antheils in halbgesättigter Ammoniumsulfatlösung, des kleineren Rückstandes in Wasser mit nachherigem Zusatz derselben Salzlösung bis zur Trübung und langsamen Verdunstenlassen, man ebenfalls schliesslich Ausscheidungen von krystallisirtem Albumin erhält. Man gewann so mehrere Fractionen von Eiweisskrystallen, die in ihrer elementaren Zusammensetzung keine Verschiedenheiten zeigten, wohl aber bezüglich der Coagulationstemperatur und namentlich der specifischen Rotation. Diese schwankte für die verschiedenen Fractionen zwischen 26°—42°. Das Eieralbumin wurde auch zuerst in fast aschefreiem Zustand hergestellt. Fällt man eine globulinfreie Lösung von reinem Eieralbumin mit Kupfersulfat, so erhält man amorphe Niederschläge, die nach hinreichendem Auswaschen einen constanten Kupfergehalt von 1·35 oder 2·64 zeigen. Diese Verbindung ist ja auch einer Moleculargewichtsberechnung des Eiweisses zu Grunde gelegt worden (s. oben). Diese frisch gefällte Metalleiweissverbindung löst sich leicht in Wasser, dem einige Tropfen Natronlauge hinzugefügt sind und wird durch Neutralisation mit Essigsäure daraus wieder gefällt. Durch häufige Wiederholung dieser

Procedur und jedesmaligem tüchtigem Auswaschen des Niederschlages erhält man ein von allen Beimengungen möglichst reines Präparat. Löst man dieses nun in reichlichen Mengen Natronlauge und lässt die beinahe gallertartige, dunkelviolettblaue Flüssigkeit 24 Stunden lang stehen, so wird die Kupfereiweissverbindung durch das Alkali zerlegt. Man kann dann am folgenden Tage durch HCl das Albumin in farblosen Flocken abscheiden. Auf das Filter gebracht und mit destillirtem Wasser gehörig gewaschen, wobei sich leider ein grosser Theil löst, dann getrocknet, was bei 100° und etwas darunter geschehen kann, da es nicht gerinnt, sondern vielmehr schmilzt und schliesslich zu einer leimartigen, durchsichtigen harten Masse von grosser Sprödigkeit und in dicken Schichten röthlicher Farbe erstarrt, erweist es sich als beinahe frei von mineralischen Bestandtheilen, die nur den tausendsten Theil der angewandten Substanz betragen und weder Phosphor noch Eisen enthalten. Dieses aschefreie Albumin löst sich leicht in Wasser, namentlich beim Kochen, wodurch es nicht coagulirt, sondern vielmehr in seiner Löslichkeit befördert wird. Ebenso wenig wie durch Hitze wird es durch Alkohol, Aether, Phenol und Tannin gefällt. Dampft man die wässrige Lösung ab, so erhält man das Albumin in unveränderter Form wieder. Fügt man zur wässrigen Lösung NaCl, auch längst nicht bis zur Sättigung, so wird es ohne Aenderung seiner Eigenschaften gefällt, kann aber jetzt durch Erhitzen mit der salzhaltigen Flüssigkeit in coagulirtes Eiweiss übergeführt werden. Das Albumin aus dem Eiweiss anderer Eier als das der Hühner zeigt mancherlei Unterschiede, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll.

β. ***Serumalbumin.*** Es findet sich am reichlichsten im Blutserum und ausserdem in Lymphe, Chylus und pathologischen Transsudaten. Es geht in Krankheiten auch in den Harn über. Seine Zusammensetzung wurde bei einem aus einem Pleuraexsudat gewonnenen Präparat gefunden:

C 52·52; H 6·65; N 15·88; S 2·27. Für ein aus Pferdeblutserum stammendes: C 53·05; H 6·85; N 16·04; L 1·79.

Man gewinnt es aus den Flüssigkeiten, in denen es sich vorfindet, indem man zunächst die meistens gleichzeitig vorhandenen Globuline durch Sättigen mit $MgSO_4$ bei 30° entfernt, und dann das Filtrat durch Sättigen mit $(NH_4)_2SO_4$ oder durch Versetzen mit 1% Essigsäure fällt. Der das Serumalbumin enthaltende Niederschlag wird in Wasser gelöst und durch Dialyse von den Salzen befreit. In der zurückbleibenden Lösung kann man darauf das Serumalbumin mittelst Alkohol fällen. Es ist in reinem Wasser leicht löslich, seine Coagulationstemperatur schwankt je nach der Menge des vorhandenen Salzes und wird auch durch Anwesenheit anderer Eiweiskörper beeinflusst.

In der Lösung des Blutserums gerinnt es bei 72—75°. Der durch starke Salzsäure in einer wässerigen Lösung von Serumalbumin erzeugte Niederschlag zeigt die specifische Rotation = —78·7°. Vom Eieralbumin, dem es so sehr nahe steht, unterscheidet es sich ferner dadurch, dass jenes in die Blutbahn eines Thieres gebracht, sofort von den Nieren ausgeschieden wird, dieses nicht.

γ. ***Lactalbumin.*** Ist in derselben Weise aus Kuhmilch gewonnen worden, wie das Serumalbumin, dem es sehr ähnlich ist, aus Blut. Seine Zusammensetzung ist gefunden zu:

C 52·19; H 7·18; N 15·77; S 1·73; O 23·13%.

Seine Gerinnungstemperatur schwankt je nach Concentration und Salzgehalt der Lösung zwischen 72—84°. Seine specifische Rotation ist = —37°, also bedeutend geringer als die des Serumalbumins.

δ. In den quergestreiften Muskeln ist ein Albumin gefunden worden, das schon bei 46—47° gerinnt, im reinen Wasser leicht löslich ist und daraus durch Sättigen mit NaCl gar nicht und mit $MgSO_4$ nur sehr schwer gefällt wird.

b) Globuline.

Sie sind in reinem Wasser unlöslich, lösen sich aber in verdünnten Neutralsalzlösungen. Aus diesen werden sie sowohl durch Verdünnen mit Wasser als durch Eintragen des Neutralsalzes bis zur Sättigung wieder gefällt. Doch zeigen sie Verschiedenheiten in Betreff des NaCl, von dem einige durch Eintragen desselben bis zur Sättigung gefällt werden, andere nicht.

Auch in sehr verdünntem Alkali lösen sie sich ohne verändert zu werden und werden durch Säuren, selbst CO_2 wieder gefällt. Durch starke Alkalilösungen werden sie in Alkalialbuminat, durch Säuren in Acidalbumin verwandelt. Durch Erhitzen werden ihre Lösungen coagulirt. Beim längeren Verweilen unter reinem Wasser werden sie verändert und lösen sich dann nicht mehr in verdünnten Neutralsalzlösungen.

α. ***Myosin.*** Zerschneidet man lebensfrische Muskeln (es gelingt dies Experiment sowohl mit Frosch- als mit Kaninchenmuskeln) bei einer Temperatur unter 0°, so erhält man einen Brei, der bei Zimmertemperatur zu einer dicken Flüssigkeit, dem Muskelplasma aufthaut. Nach einiger Zeit scheidet sich dasselbe durch einen der Gerinnung des Blutes analogen Process in zwei Theile, einem festen Coagulum, dem Myosin, und einer Flüssigkeit, dem Muskelserum. Die Entstehung dieses Myosins aus einem anderen Eiweisskörper innerhalb der Muskelfaser scheint die sogenannte Todtenstarre zu bedingen: denn man erhält aus todtenstarren Muskeln das Myosin, und zwar indem man sie fein zerhackt, erst mit Wasser zur Entfernung der Albumine und den Rest mit 15—20%tiger Salmiaklösung extrahirt, welche das Myosin aufnimmt. Lässt man dann diese Lösung in viel Wasser tropfen, so scheidet sich das Myosin als Gerinnsel ab. Es wird auch durch Sättigung seiner Lösung mit NaCl ausgeschieden. In kochsalzhaltiger Lösung gerinnt es bei + 56°, und gleicht also in dieser Hinsicht dem Fibrinogen. In anderen Salzlösungen ist die Coagulationstemperatur eine andere. Seine elementare Zusammensetzung ist im Mittel gefunden worden zu:

C 52·82; H 7·11; N 16·77; S 1·27; O 22,03%.

Uebrigens findet sich das Myosin nicht nur in den Muskeln, sondern bildet die Hauptmasse der organischen Substanz aller contractilen Protoplasmen. Allerdings scheinen die Myosine verschiedener Provenienz von einander abzuweichen.

β. ***Fibrinogen.*** Es findet sich im Blutplasma, aber nicht im Serum, da es bei der Gerinnung in Fibrin übergeht, ferner in Chylus, Lymphe und vielen Trans- und Exsudaten. Alle Flüssigkeiten, in denen es enthalten ist, gerinnen entweder spontan oder auf Zusatz von defibrinirtem Blut. Es wird aus seinen Lösungen durch Sättigen mit NaCl oder $MgSO_4$ gefällt. Auch durch Vermischen seiner Lösung mit dem gleichen Volumen gesättigter NaCl-Lösung wird es gefällt und unterscheidet sich dadurch von dem mit ihm speciell im Blutplasma, aber auch sonst häufig in der Flüssigkeit zusammen sich findenden Serumglobulin, das dadurch nicht gefällt wird.

Man erhält daher das Fibrinogen am besten, indem man Pferdeblut in dem vierten Theil seines Volumens gesättigter Magnesiumsulfatlösung auffängt, vom Blutkörperchenbrei abfiltrirt und das Filtrat mit dem gleichen Volumen gesättigter Kochsalzlösung versetzt. Der jetzt entstehende Niederschlag wird in 8% NaCl-Lösung gelöst und wieder wie vorhin gefällt. Diese Procedur wird öfters wiederholt und schliesslich das Fibrinogen durch Dialyse vom Salz befreit. Man erhält es dann in Form zäher, elastischer Flöckchen, die in verdünnter Kochsalzlösung leicht löslich sind.

Seine Zusammensetzung wurde gefunden zu:

C 52·93; H 6·90; N 16·93; S 1·24; O 22·53%.

Die Coagulationstemperatur liegt bei 56°, falls nicht allzuviel NaCl vorhanden ist und sinkt mit der Zunahme desselben. Dagegen kann es bei Anwesenheit von Serumalbumin bis 60° erhitzt werden ohne zu gerinnen.

Wird eine Fibrinogenlösung längere Zeit auf 36—40° erhitzt, so gerinnt sie nicht bei 56° oder durch die Einwirkung des Fibrinfermentes. Durch Erhitzen auf 58—60° wird das Fibrinogen in zwei Eiweisskörper gespalten, von denen der eine in Wasser unlöslich ist und sich ausscheidet.

γ. *Serumglobulin* (fibrinoplastische Substanz, Paraglobulin, Blutcaseïn). Es findet sich im Blutserum, Chylus, Lymphe und Transsudaten. Man erhält es daraus am leichtesten durch Sättigen mit $MgSO_4$ bei 30°, Auswaschen des Niederschlages mit gesättigter $MgSO_4$-Lösung, darauf Lösen desselben in Wasser und Fällen durch CO_2. Man kann es aus Blutserum etc. auch erhalten durch Verdünnen desselben mit dem zehnfachen Volumen Wasser oder indem man es mit Essigsäure neutralisirt und der Dialyse unterwirft. Seine Zusammensetzung wurde gefunden zu:

C 52·71; H 7.01; N 15·85; S 1·11; O 23·32%.

Im reinen Zustande ist es in gesättigter Kochsalzlösung unlöslich, wird aber durch dieselbe bei Anwesenheit von Serumalbumin nicht aus seinen Lösungen gefällt. Hat man aber eine Lösung von Serumglobulin in Wasser mittelst möglichst wenig Alkali bewerkstelligt, so wird es durch sehr wenig Kochsalz (0·025%—0·227%) gefällt, durch etwas mehr wieder gelöst (0·576%) und durch noch mehr (über 20%) wieder gefällt. Die Coagulationstemperatur ist nach der Concentration der Lösung verschieden und sinkt im Allgemeinen mit der Zunahme des Salzgehaltes. Bei 5—10% NaCl in der Lösung ist sie 75°. Die specifische Rotation, in salzhaltiger Lösung untersucht, ist —47·8°.

2. **Fibrin, Faserstoff.** Es ist der Eiweisskörper, der sich beim Stehenlassen von Blut, Lymphe und anderen Flüssigkeiten spontan, oder bei manchen erst nach Zusatz von einem Tropfen defibrinirten Blutes als gallertartiges Gerinnsel ausscheidet. Es stellt eine weisse, elastische, dehnbare, Fäden- und Klumpen bildende Masse dar, die in Wasser, Alkohol und Aether absolut unlöslich ist. In Mineralsäuren sowie Alkalilaugen von 1—3 pro Mille quillt es zu einer glasigen Substanz auf, wird aber nur äusserst langsam gelöst. Ebenso wird es langsam von 5—10 procentigen Neutralsalzlösungen (Kochsalz, Salpeter etc.) gelöst. Durch Erhitzen auf 75° und durch Einwirkung von Alkohol wird es unlöslich und verliert auch die Fähigkeit Wasserstoffhyperoxyd zu zerlegen, die es im frischen Zustande besitzt. Seine Zusammensetzung ist:

C 52·86%; H 6·83; N 16·91; S 1·10; O 22·48%.

3. **Amyloid.** Es ist dies ein in glasigen, gelegentlich an an Sagokörner erinnernden Infiltrationen pathologisch veränderter Organe, namentlich Leber, Milz, Niere, oder in Form concentrisch geschichteter Körnchen auf serösen Häuten sich vorfindender Körper, der durch Schwefelsäure und Jod violett bis blau, durch letzteres allein rothbraun gefärbt wird. Diese Farbenreactionen führten seinen Entdecker zur Vermuthung, dass es sich im Amyloid um eine der Cellulose oder dem Amylum verwandte Substanz handeln möchte. Es gehört aber unzweifelhaft den Albuminstoffen zu.

Von diesen unterscheidet es sich hauptsächlich durch seine grössere Widerstandsfähigkeit gegen die verschiedensten Lösungsmittel und namentlich gegen die Einwirkung der Verdauungsfermente. Darauf beruht auch die Möglichkeit seiner Isolirung. Die mit Amyloid infiltrirten Organe werden zerkleinert, erst mit kaltem, dann mit heissem Wasser extrahirt. Darauf werden sie mit Alkohol und Aether ausgezogen und der Rest der künstlichen Verdauung durch Pepsinchlorwasserstoffsäure unterworfen.

Durch diese wird es schwerer gelöst als die Albuminstoffe und bleibt deshalb, je nach der Dauer der Einwirkung, mehr oder weniger befreit von diesen zurück. Es begreift sich daher, dass das auf solche Weise dargestellte

Amyloid nicht immer genau dieselbe Zusammensetzung zeigte. Die gefundenen Werthe für N schwanken zwischen 15·0—16·2%, für C zwischen 53—53·6. Von dem in ihm vorhandenen Schwefel lässt sich kein Theil durch Kochen mit Alkalilauge abspalten. Uebrigens ist es keineswegs absolut unverdaulich, sondern wird vom Magensaft in Albumosen und Peptone, die noch dieselben Farbenreactionen, wie die Muttersubstanz geben, vom Pankreassaft noch weiter in Amidosäuren (Leucin, Tyrosin) gespalten. Es ist völlig unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnter Salzsäure und Essigsäure. Durch stärkere Mineralsäure wird es in Acidalbumin, durch Alkalilauge in Alkalialbuminat verwandelt. Mit den Kohlehydraten hat es gar nichts zu thun. Es gibt auch beim Sieden mit Säuren weder Zucker noch überhaupt eine reducirende Substanz.

4. **Coagulirte Albuminstoffe.** Sie entstehen durch Erhitzen bei Gegenwart von Wasser oder durch längere Einwirkung von Alkohol aus den Globulinen, Albuminen, Fibrin und den Albuminaten. Eieralbumin wird auch durch Aether und starke Salzsäure in den coagulirten Zustand übergeführt. Sie sind alle in Wasser, Alkohol, Aether und neutralen Salzlösungen unlöslich, auch in verdünnten Mineralsäuren und Alkalilaugen, durch welche sie in concentrirterer Lösung in Acidalbumine und Alkalialbuminate übergeführt werden.

5. **Acidalbumine.** Sie entstehen durch Einwirkung von Mineralsäuren auf Albuminstoffe, Fibrin, coagulirtes Eiweiss und Proteïde. Sie werden auch als erstes Produkt der Verdauung mit saurer Pepsinlösung gebildet. Sie sind alle unlöslich in Wasser und verdünnter Kochsalzlösung, löslich in verdünnten Säuren und Alkalilaugen, ebenso in kohlensaurem Alkali und Kalkwasser. Durch Neutralisation werden sie aus diesen Lösungen wieder gefällt. Durch überschüssiges Aetzalkali und Kalkmilch werden sie schon in der Kälte, durch Lösungen von Alkalicarbonat in der Wärme in Alkalialbuminat übergeführt.

Näher studirt ist nur das aus dem Myosin entstehende Acidalbumin, das sogenannte **Syntonin.** Man erhält es durch Extraction von zerhackter Muskelsubstanz mit sehr verdünnter Salzsäure (1 pro Mille). Im Filtrat wird es durch Neutralisation als gallertartige Masse gefällt, die in Wasser und Neutralsalzlösungen unlöslich, aber leicht löslich in verdünnter Salzlösung oder Sodalösung ist. Nach längerem Verweilen unter Wasser verändert es sich und ist dann auch in verdünnter Salzsäure unlöslich. In möglichst wenig Kalkwasser gelöst, gerinnt es theilweise beim Kochen. Durch starke Alkalilauge wird es in Albuminat verwandelt. Das Syntonin hat die Zusammensetzung:

C 54·1; H 7·3; N 16·1; S 1·1; O 21; 5%.

Es zeigt in schwach saurer wie alkalischer Lösung die specifische Rotation —72°. Sättigt man seine Lösung in sehr verdünntem Kalkwasser mit Chlorammonium, so erhält man ein Filtrat, das sich vollständig wie eine Salmiaklösung von Myosin verhält. Man kann daraus nach schwachem Ansäuern mit Essigsäure durch Sättigung mit NaCl oder starkes Verdünnen mit Wasser das Myosin fällen. In derselben Weise behandelt, scheinen alle Acidalbumine myosinähnliche Körper zu geben.

6. **Alkalialbuminate.** Durch Einwirkung starker Alkalilaugen auf Albuminstoffe werden diese in Alkalialbuminate übergeführt. Dabei wird das Eiweissmolekül, indem ein Theil seines Stickstoffes und häufig auch des Schwefels abgespalten wird, viel eingreifender verändert als beim Uebergang in Acidalbumin. Daher kann man zwar die Acidalbumine in Alkalialbuminate, aber diese nicht in Acidalbumine verwandeln. Die Alkalialbuminate zeigen stark sauren Charakter, man hat sie daher auch als Albuminsäuren bezeichnet. Sie treiben aus Carbonaten die Kohlensäure aus. Sie sind unlöslich in Neutralsalzlösungen, wenig löslich in Wasser und Alkohol, leicht in verdünnten Mineralsäuren, ferner in Wasser, dem etwas kohlensaurer Kalk

hinzugefügt ist, indem sie die CO_2 austreiben und sich mit dem Ca verbinden. Ebenso verhalten sie sich gegen die Carbonate des Baryums und des Strontiums. Sie werden aus ihren Lösungen durch Neutralisation wie durch Eintragen von grossen Mengen eines Neutralsalzes gefällt.

7. **Albumosen** und 8. **Peptone.**

Sämmtliche Albuminstoffe werden durch die Einwirkung der sogenannten proteolytischen Fermente des Magen- und Pankreassaftes in Körper gespalten, die ihrem ganzen Charakter nach noch echte Eiweisskörper sind, aber sich namentlich durch grössere Löslichkeit und Unfähigkeit, durch Hitze coagulirt zu werden, von jenen unterscheiden. Von diesen Verdauungsproducten sind die einen, den Muttersubstanzen noch näher stehend, durch Sättigung ihrer Lösung mit $(NH_4)_2SO_4$ vollständig fällbar und werden als Albumosen bezeichnet. Ein anderer Theil geht ins Filtrat der gesättigten Lösung über: Peptone. Die eingehendere Besprechung der einzelnen hierher gehörigen Körper gehört in das Capitel der Verdauung. Den Albumosen reiht sich eine Substanz an, die nicht ein Produkt der Verdauung ist, sondern einen primären Zellbestandtheil darstellt, das Histon. Dieses ist zuerst in den rothen Blutkörperchen der Gans, später auch anderer Vögel gefunden worden. Es ist darin als eine Nucleïnverbindung enthalten, welche durch Salzsäure gespalten wird. Es ist in Wasser löslich und gerinnt nicht beim Kochen. Aus seiner Lösung wird es durch Alkohol, ferner durch Sättigung mit NaCl, namentlich nach Zusatz von HCl, $MgSO_4$ und $(NH_4)_2SO_4$ gefällt. Mit NH_3 gibt es einen in Wasser unlöslichen Niederschlag. Die Zusammensetzung des in Wasser löslichen Histons wurde gefunden zu:

C 50·67; H 6·99; N 17·93; S 0·50; O 23·91%;

des durch Fällen mit NH_3 erhaltenen, in Wasser unlöslichen Histons:

C 52·31; H 7·09; N 18·46; S + O—22·14%.

Ein ähnlicher Körper wie das Histon, aber durch Erhitzen gerinnbar, ist aus den Leucocyten der Lymph- und Thymusdrüsen, aus den Milz- und Hodenzellen isolirt worden. Es findet sich hier auch in Verbindung mit Nucleïn als sogenanntes Nucleohiston.

B. Proteïde.

Diese werden durch siedende Säuren gespalten in einen einfachen Albuminstoff und einen anderen Bestandtheil.

1. **Nucleïne.** Siehe Seite 656.

2. **Nucleonalbumine.** In den Protoplasmen des Pflanzen- und Thierreichs, wie es scheint, weit verbreitete Substanzen, die durch Spaltung neben Eiweiss eine phosphorhaltige, als Nucleïn bezeichnete Substanz ergeben, das sich aber vom echten Kernnucleïn durch den Mangel der für dieses characteristischen stickstoffreichen Basen unterscheidet. Man hat es deshalb als Paranucleïn bezeichnet.

Hieher gehören:

a) Caseïne. Diese sind bis jetzt gefunden worden in der Milch und dem Hauttalg der Säugethiere sowie im Secret der Bürzeldrüse der Vögel. Aus der Kuhmilch erhält man das Caseïn durch Verdünnen mit dem fünf- bis zehnfachen Volumen Wasser, und vorsichtigen Zusatz von Essigsäure. Es fällt dabei in käsigen Flocken aus, die durch wiederholtes Auflösen in wenig Natronlauge und abermaliges Fällen mit Essigsäure, schliesslich Behandlung mit Alkohol und Aether gereinigt werden können. Für das Caseïn der Kuhmilch wurde die Zusammensetzung gefunden:

C 53·00; H 7·00; N 15·70; S 0·80; P 0 85; O 22·65;

die specifische Rotation ist je nach der Lösung — 76—91°.

Von den Albuminaten, denen es sonst in seinem Verhalten gegen Wasser, Säuren, Alkalien etc. so nahe kommt, weicht das Caseïn, abgesehen von seinem

Phosphorgehalt durch sein Verhalten zum Labenzym ab. Durch dasselbe scheint es in zwei Eiweisskörper gespalten zu werden, von denen der eine, in weit aus grösserer Menge gebildete und als Paracaseïn, Käse bezeichnete Theil bei Gegenwart von Kalksalzen als Gerinnsel ausfällt, bei Abwesenheit desselben aber in Lösung bleibt. Bei der Verdauung mit Magensaft bleibt ein phosphorhaltiger Rückstand ungelöst, das sogenannte Paranucleïn. Aus seinen Lösungen kann das Caseïn auch durch Sättigung mit einem Neutralsalz NaCl, $MgSO_4$ gefällt werden und diese Eigenschaft eignet sich auch zu seiner Darstellung aus Milch. Diese Methode empfiehlt sich besonders zur Gewinnung des Caseïns der Menschenmilch, welches durch Säuren gar nicht oder nur unvollständig gefällt wird.

b) **Vitelline.** Sie finden sich in den Eiern vieler Thiere besonders reichlich, scheinen aber allgemeine Bestandtheile der Protoplasmen zu sein. Sie haben viele Eigenschaften mit den Globulinen, zu welchen man sie früher zählte, gemein. In krystallisirtem Zustande stellen sie die Dotterplättchen von Fisch-, Batrachier- und Cheloniereiern dar.

In den Vogeleiern und in den Geweben kommen sie nur amorph vor. Am eingehendsten ist das Vitellin aus dem Dotter des Hühnereies studirt. Man erhält es daraus, indem man dem nach vollständigem Ausschütteln mit Aether verbleibenden Rückstand in zehnprocentiger Kochsalzlösung löst und im Filtrat das Vitellin durch Verdünnen mit Wasser fällt. Durch wiederholtes Auflösen in verdünnter Kochsalzlösung und Ausfällen mit Wasser kann es gereinigt werden. Es enthält stets Lecithin, welches sich möglicher Weise in chemischer Verbindung mit ihm befindet.

Wie die Globuline ist es in Wasser unlöslich, löst sich in Neutralsalzlösungen und wird aus diesen durch Verdünnen mit Wasser gefällt. Durch Eintragen von Kochsalz in seine Lösung bis zur Sättigung wird es nicht gefällt. Die Gerinnungstemperatur der salzhaltigen Lösung liegt bei 70—75°. In sehr verdünnten Lösungen von Mineralsäuren, Alkalilaugen und kohlensauren Alkalien ist es ebenfalls löslich. Durch Pepsinverdauung wird ein Paranucleïn abgespalten. Von den in den Eiern verschiedener Fische meist krystallisirt sich findenden Vitellinen, die man als Ichtin, Ichtidin und Ichtulin bezeichnet hat, ist das letztere jüngst näher untersucht worden. Dieses aus Rogenextract von Karpfen, nach vorheriger Entfernung des Fettes durch Aether, durch Wasser und CO_2 gefällte Vitellin zeigte die Zusammensetzung:

C 53·52; H 7·71; N 15·64; S 0·41; P 0·43; Fe 0·10%.

In verdünnten Lösungen von Ammoniak, Natronlauge, Salzsäure, Essigsäure und Neutralsalzen ist es löslich. Beim Verdauen mit Pepsinsalzsäure wird ein Paranucleïn abgespalten, aus dem durch Sieden mit Mineralsäure ein Kohlehydrat erhalten werden kann.

3. **Hämoglobine.** Proteïde, welche neben Eiweiss einen eisenhaltigen Farbstoff abspalten. Sie sind im Capitel Blut besprochen(s. S. 266).

4. **Mucine.** Es sind dies in den Geweben und zwar nur des Thierreiches weitverbreitete Substanzen, die ihren Lösungen eine eigenthümlich schleimig fadenziehende Beschaffenheit geben. Sie haben sauren Character und sind in Wasser unlöslich, werden aber durch geringe Menge Alkali in Lösung übergeführt. Aus diesen Lösungen werden sie durch eine Mineralsäure oder Essigsäure gefällt und sind im Ueberschuss der letzteren nicht löslich. Die Anwesenheit von Neutralsalzen hindert die vollkommene Ausfällung. Durch längere Einwirkung auch von verdünntem Alkali werden sie etwas verändert. Durch Sieden mit Mineralsäure wird eine reducirende Substanz abgespalten, die vermuthlich der Kohlenhydratgruppe angehört. Die Mucine zeigen sämmtliche Farbenreactionen der Eiweisskörper und werden durch sämmtliche Fällungsmittel derselben gefällt, mit Ausnahme der Salpetersäure im Ueberschuss und Essigsäure und Ferrocyankalium. Sie haben alle weniger Stickstoff als

die Eiweisskörper (im engeren Sinne). Für das aus der Submaxillardrüse durch Extrahiren mit Wasser, Versetzen des Filtrates mit HCl bis höchstens 1,5 p. M. HCl, wobei sich zunächst ein zäher Niederschlag bildet, der sich aber alsbald wieder löst, und darauf folgender Fällung mit Wasser gewonnene und durch wiederholtes Auflösen und Fällen gereinigte Mucin wurde die Zusammensetzung gefunden:

C 48,84; H 6,80; N 12,32; S 0,84; O 31,20.

Das aus zerkleinerten Sehnen, die vorher mit Kochsalzlösung, dann mit Wasser erschöpft waren, durch Kalkwasser extrahirte und mit Essigsäure gefällte Mucin war zusammengesetzt:

C 48,30; H 6,44; N 11,75; S 0,81; O 32,70%.

Das vom Mantel der Schnecken secernirte Mucin ergab:

C 50,34; H 6,84; N 13,67; S 1,79%.

Zu diesen echten Mucinen in nächster Beziehung stehen die sogenannten **Mucoïde.** Hierher gehört das Pseudomucin oder Metalbumin. Es findet sich hauptsächlich als Inhalt von Ovarialcysten, aber auch in pathologischen Transsudaten. Es stellt fadenziehende, schleimige Massen dar, die im Gegensatz zu Mucin, von Essigsäure höchstens getrübt, aber nicht gefällt werden, und von Alkohol gefällt, auch sehr lange unter ihm aufbewahrt ihre Quellbarkeit in Wasser nicht verlieren. Seine Zusammensetzung ist gefunden worden zu:

C 49,44—50,05; H 6,84—7,11; N 10,26—10,30, S 1,25; O 31,54.

Dem Pseudomucin sehr nahe verwandt ist das Colloïd, das als pathologisches Product in mehreren Organen gefunden worden ist. Es scheint jedoch kein einheitlicher Körper zu sein. Für ein in Lungen gefundenes Colloïd wurde die Zusammensetzung gefunden:

C 48,09; H 7,47; N 7,00; und O 37,44%.

5. **Chondrin,** eine Verbindung von Proteïnstoffen mit Chondroitinschwefelsäure. Es ist bei der Chemie des Knorpels näher besprochen. (Siehe Organchemie S. 683).

C) Albumoïde.

Diese ausschliesslich den Thieren, in denen sie als organische Grundlage der Gerüstgewebe und der Schutzgebilde der Haut eine wichtige Rolle spielen, eigenthümliche Körper, unterscheiden sich untereinander wie von den eigentlichen Albuminstoffen, aus denen sie innerhalb des Organismus offenbar gebildet werden, sowohl in ihren Löslichkeitsverhältnissen wie in ihren Reactionen und Spaltungsproducten. Die Hauptglieder dieser Gruppe, Kreatin, Elastin und Collagen scheinen sich nur in den Wirbelthieren vorzufinden, doch lassen einige bei niederen Thieren vorkommende und als Skeletine bezeichnete Körper mehr oder weniger nahe Beziehungen zu den obigen erkennen.

1. **Keratine.** Sie sind die Hauptsubstanz von Haaren, Nägeln, Horn, Federn, Epidermis, Schildpatt. Auch die Substanzen, aus denen die Schalen der Vogel- und Reptilieneier bestehen, scheinen hieher zu gehören. Ferner hat man eine im Nervermark und der Neuroglia sich findende und als Neurokeratin bezeichnete Substanz hierhergerechnet. Dieser verwandt dürfte das in pflanzlichen und thierischen Zellen gefundene sogenannte Plastin sein. Die Keratine sind in Wasser unlöslich, selbst in der Siedehitze, und quellen auch nicht darin. Trotzdem sind sie getrocknet äusserst hygroskopisch, von welcher Eigenschaft sich der Gebrauch der Haarhygrometer herschreibt. Von gespannten Wasserdämpfen, sowie von siedenden Alkalilaugen werden sie unter Zersetzung gelöst. Es scheinen sich dabei Albumose- und Pepton ähnliche

Producte zu bilden. Der Verdauung durch Pepsinchlorwasserstoffsäure oder durch Pankreassaft leisten sie beharrlichen Widerstand. In Alkohol und Aether sind sie unlöslich. Ihre Zusammensetzung schwankt zwischen:

C 49·5—55·0; H 6·4—7·0; N 16·2—17·7; S 0·7—5·0: O 19·56—25·0%.

Sie sind also durchschnittlich sehr viel reicher an Schwefel als die echten Albuminstoffe. Ein Theil desselben ist sehr leicht abspaltbar, und so werden Bleikämme nach langem Gebrauch durch Bildung von Schwefelblei schwarz. Sie geben die Xantoproteïnsäurereaction und die Millon'sche Reaction. Als Spaltungsproducte durch Einwirkung siedender Mineralsäuren geben sie dieselben Amidosäuren wie die echten Albuminstoffe, doch wird ausserordentlich viel Tyrosin gebildet.

Neuerdings hat man aus Keratin, mit grossen Quantitäten von HCl (20%) bei Gegenwart von Zinnchlorür 96 Stunden gekocht, eine Base dargestellt, die dieselbe empirische Zusammensetzung wie das aus etiolirten Lupinen und Kürbiskeimlingen gewonnene Arginin $C_6H_{14}N_4O_2$ hatte.

2. **Elastin.** Es findet sich im Bindegewebe der höheren Thiere meistens in Form von Fasern ganz allgemein und besonders reichlich an einzelnen Orten wie der Arterienwand und besonders dem Nackenband, aus dem es am besten dargestellt wird. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich. Ebenso wird es von verdünnten Mineralsäuren und Alkalilaugen nicht gelöst, dagegen scheinen ihm die letzteren seinen Schwefel zu entziehen, was früher zu dem Irrthum führte, das Elastin für schwefelfrei zu halten. Durch gespannte Wasserdämpfe, siedende Mineralsäuren und Alkalilaugen wird es unter Zersetzung gelöst. Als endgiltige Zersetzungsproducte liefert es dieselben Körper wie die echten Albuminstoffe. Durch die Magen- und Pankreasverdauung wird es in zwei albumoseähnliche Körper gespalten, die man als Proto- und Deuteroelastose bezeichnet hat. Die Zusammensetzung des aus dem Nackenband des Rindes dargestellten Elastins wurde gefunden zu:

C 54·24; H 7·27; N 16·70: O 21·79.

3. **Collagen und Glutin.** Das Collagen findet sich in der Grundsubstanz der zur Gruppe der Bindesubstanzen gehörigen Gewebe, also in dem lockeren Bindegewebe, in den Bändern, Sehnen, Fascien, Knochen und Knorpeln. Man erhält es am besten aus Knochen durch Auslaugen mit HCl, welche die Kalksalze auflöst, und nachherigem Auswaschen mit Wasser. Das Collagen ist unlöslich in Wasser, Salzlösungen, verdünnten Säuren und Alkalien. Es hat die Zusammensetzung:

C 50·75; H 6·47; N 17·86; StO 24·92%.

Durch Kochen mit Wasser geht das Collagen in Leim, Glutin über, und umgekehrt kann dieser durch Erhitzen auf 130° unter Abgabe von Wasser in Collagen verwandelt werden. Das Collagen ist also ein Anhydrid des Leims. Der Leim löst sich in kaltem Wasser nicht, sondern quillt darin nur auf. Beim Erhitzen löst er sich und erstarrt beim Abkühlen zu einer steifen Gallerte. Der Leim löst sich in verdünnten Alkalilaugen und wird daraus durch Mineralsäuren nicht gefällt, ebensowenig durch Essigsäure und Ferrocyankalium, sowie durch Schwermetallsalze, mit Ausnahme von Sublimat bei Gegenwart von Kochsalz und HCl. Dagegen werden Leimlösungen gefällt durch Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure und Jodquecksilberjodkalium, ferner durch Pikrinsäure und namentlich durch Gerbsäure, mit der der Leim eine äusserst feste, gegen Fäulnis sehr widerstaudsfähige Verbindung, das Leder bildet. Leimlösungen geben die Biuretreaction, aber nicht, wenn sie vollständig frei von Albuminstoffen sind, die Reactionen von Millon und Adamkievicz. Die specifische Rotation des Leims ist = —130°. In seinen Spaltungsproducten unterscheidet er sich von den echten Albuminstoffen durch die Abwesenheit von Tyrosin, Indol und Skatol. Dagegen werden reichliche

Mengen von Amidoessigsäure gebildet, die aus jenen nicht gewonnen wird, und wegen ihrer Beziehung zum Leim Glycocoll genannt worden ist. Trotz des Mangels an aromatischen Körpern bei seiner Spaltung kann man durch Oxydation Benzoësäure aus ihm erhalten. Durch Behandeln mit Salzsäure und Alkohol und nachher mit salpetriger Säure hat man aus Leim einen Diazofettsäureäther erhalten, der wahrscheinlich die Zusammensetzung $CN_2 = C(OH) - COO(C_2H_5)$ hat.

4. **Skeletine.** Von den unter den Namen Skeletine zusammengesetzten Stützsubstanzen niederer Thiere reihen sich das Fibroïn und Corneïn, welche die Millon'sche Reaction geben, den Keratinen an.

Das **Fibroïn**, aus Seide gewonnen, ist ein in concentrirten Säuren und Alkalien löslicher Körper. Aus diesen Lösungen wird es durch Neutralisation wieder unverändert gefällt. Beim Spalten mittelst siedender Mineralsäuren gibt es Tyrosin und Glycocoll, aber kein Leucin. Es gibt sowohl die Millon'sche wie die Adamkievicz'sche Reaction.

Das **Corneïn** findet sich als organische Grundlage in den Korallen. Mit starker Alkalilauge behandelt, liefert es reichliche Mengen von Indol. Bei der Spaltung mit Mineralsäuren entsteht Leucin und ein eigenthümlicher, in Krystallen erhaltener, aber nicht näher untersuchter Körper, das Cornikrystallin, aber kein Tyrosin. Seine Zusammensetzung wurde gefunden:

C 48·78; H 5·95; N 17·07; O 28·20.

Ihm nahestehend ist das **Conchiolin**, welches sich in den Schalen der Lamellibranchiaten vorfindet. Es wird selbst von siedenden Alkalilaugen nur langsam gelöst. Es gibt die Millon'sche Reaction nicht.

Unter seinen Spaltungsproducten findet sich nicht Tyrosin, wohl aber Leucin, und ein in klaren Prismen kristallisirender Körper. Die Zusammensetzung des Conchiolin wurde gefunden zu:

C 50·70%; H 6·67; N 17·75; O 24·76%.

Das **Spongin** der Badeschwämme scheint dem Fibrïon nahe zu stehen. Es ist in Natronlauge und Barytwasser, freilich schwer, löslich, unter Bildung leimpeptonartiger Körper. Beim Spalten mit Schwefelsäure erhält man Leucin und Glycocoll, aber kein Tyrosin.

IV. Pflanzliche Proteïnstoffe.

Diese finden sich hauptsächlich in den Samen aufgehäuft und kommen hier gelegentlich in krystallisirtem Zustande vor, Krystalloïde, oder in Form von rundlichen Körnern, Proteïnkörner, welche man künstlich in Krystalle übergeführt hat. Im allgemeinen verhalten sich die pflanzlichen Eiweisskörper den thierischen analog. Sie zeigen ähnliche Lösungsverhältnisse, werden durch Hitze coagulirt, durch Magen- und Pankreassaft verdaut, durch dieselben Reagentien aus ihren Lösungen gefällt, und liefern dieselben Spaltungsprodukte.

Weit verbreitet sind Eiweisskörper mit den Eigenschaften der Globuline, während Albumine bisher nicht ganz sicher in nativem Zustande aus Pflanzen dargestellt sind. Man schliesst nur indirect auf ihre Anwesenheit in Pflanzensäften oder Extracten, wenn man im Filtrat des durch Neutralisation erhaltenen Niederschlages, durch Erhitzen noch Coagulation erhält. Die pflanzlichen Globuline verhalten sich im Grossen und Ganzen wie die thierischen, sind aber meistens in reinem Wasser nicht ganz unlöslich. Sie sind zum Theil krystallisirt erhalten worden, zuerst die Proteinkörner der Paranuss, später auch Globuline aus den Samen von Kürbis, Hanf, Ricinus und Sesam. Amorphe, als Conglutine bezeichnete Globuline hat man aus den Samen von Mandeln, Nüssen, Haselnüssen etc., nach genügendem Entfetten derselben mit Aether, mittelst sehr verdünnter Kalilauge extrahirt. Sie werden aus der

schwach alkalischen Lösung durch Neutralisation mit Essigsäure gefällt. Frisch gefällt stellen sie klebrige Flocken dar, die in Wasser wenig, in fünfprocentiger Kochsalzlösung leicht löslich sind. Aus dieser Lösung werden sie durch Verdünnen mit Wasser, nicht aber durch Sättigung mit NaCl gefällt. — Dem Conglutin sehr nahe stehend ist das Legumin, das in den Samen der Leguminosen weite Verbreitung hat. In kaltem Wasser und in Neutralsalzlösungen ist es absolut unlöslich, wohl aber in sehr verdünnten Alkalien, und durch Neutralisation daraus wieder fällbar. Beim Verbrennen hinterlässt es eine phosphorreiche Asche. Mit dem Legumin zusammen hat man mehrere ihm ähnliche vegetabilische Eiweissstoffe unter dem Namen Pflanzencaseïne vereinigt. Sie sind alle in kaltem Wasser und Neutralsalzlösungen unlöslich, lösen sich in verdünnten Alkalilaugen, sind durch Neutralisation wieder fällbar. Ausserdem enthalten sie Phosphor und werden meistens durch Labenzym zur Gerinnung gebracht. Knetet man Mehl von Weizen oder andere Getreidearten mit Wasser zusammen und wäscht dann gründlich mit Wasser aus, um alles Stärkemehl zu entfernen, so hinterbleibt eine zähe, elastische Masse, die man Kleber genannt hat. Das Weizenmehl enthält von allen Mehlsorten den meisten Kleber, obgleich je nach der Provenienz des Weizens grosse Unterschiede bestehen. Es scheint dieser Kleber ein Umwandlungsproduct nativer, den Globulinen zugehöriger Eiweisskörper zu sein. Es könnte sich um einen der Fibrinbildung bei der Blutgerinnung analogen Process handeln. Der Kleber ist in kaltem Wasser gar nicht, wenig in kochendem löslich. Ebenso ist er in Neutralsalzlösungen unlöslich. In absolutem Alkohol unlöslich, ist er in Weingeist je nach Temperatur oder der Concentration mehr oder weniger löslich. Aus den heissen Weingeistlösungen verschiedener Concentration scheiden sich gewisse Eiweisskörper beim Erkalten wieder ab. Durch Behandeln mit heissem Weingeist von verschiedener Concentration hat man aus dem Kleber mehrere Proteïnstoffe isolirt, die sogenannten Kleberproteïnstoffe. E. VAHLEN.

Prüfung der Arzneimittel. Die Prüfung von Arzneimitteln hat den Arzt wie den Pharmaceuten und Chemiker häufig zu beschäftigen. So z. B. bei medicinalen Vergiftungen. Hier ist das genommene Mittel qualitativ und quantitativ zu untersuchen und festzustellen ob eine Verwechslung der Droge (Morphin und Calomel) oder ein Irrthum in der Dosirung etc. stattgefunden hat. Ist von dem genommenen Mittel nichts mehr vorhanden, so ist der Mageninhalt, wie die Excretionen zu untersuchen.

Das hierbei einzuschlagende Verfahren gehört jedoch nicht zu unserem Thema; man findet das Nähere hierüber in dem Capitel „Gerichtliche Chemie“. Hier interessirt uns nur die Prüfung der Drogen und chemischen Präparate, die als Arzneimittel Verwendung finden sollen, und zwar sind dieselben zu untersuchen einmal auf ihre Identität, zweitens auf etwaige Verunreinigung mit fremden Stoffen. Letztere kann eine zufällige sein, durch Verwechselung oder Hinzukommen fremder Substanzen entstanden; — oder sie ist durch den Händler herbeigeführt, der, um sich einen betrügerischen Gewinn zu verschaffen, die Droge mit gleich ausschauenden billigeren indifferenten oder mit das Gewicht erhöhenden specifisch schwereren Körpern vermengt; — schliesslich können bei der Herstellung der Arzneimittel seitens der chemischen Grossindustrie mehr oder minder unreine Körper geliefert werden; oder es kann bei der Einsammlung natürlicher Producte (Blätter, Rinde) ein Irrthum stattgefunden haben.

Die Feststellung solcher Verunreinigungen kann auf verschiedene Weise erfolgen. Als Hilfsmittel hierbei sind zu benützen: Zunächst das äussere Verhalten: das Aussehen, der Geruch, der Geschmack des Mittels; darnach können z. B. die meisten pflanzlichen Drogen erkannt werden. Der

Untersuchung mit dem blossen Auge oder der Lupe kann sich die mikroskopische hinzugesellen; auch diese wird sich meistens auf pflanzliche Producte erstrecken, jedoch können auch unorganische Körper (Krystallformen) sowie animalische Körper (z. B. die Flügelschuppen der spanischen Fliege) mikroskopisch differencirt werden.

Des Weiteren sind die physikalischen Eigenschaften — namentlich unorganischer Drogen — zu benützen: hier ist es vor Allem das Verhalten des Schmelz- bezw. Siedepunktes, das zur raschen Identificirung chemisch reiner Substanzen dienen kann; daneben sind gegebenen Falles das specifische Gewicht, das optische Verhalten, die Krystallisirbarkeit, die Löslichkeit, die Diffusionsfähigkeit etc. zu verwerthen. In einigen besonderen Fällen kann man ferner das physiologische Verhalten gewisser Körper zu ihrer Erkennung benützen, namentlich wenn dieselben in grosser Verdünnung oder in sehr geringer Menge vorhanden sind. Besonders bei einigen Alkaloïden wäre diese Methode zu verwerthen: bei Cocaïn z. B. die Anästhesirung, bei Atropin die Erweiterung der Pupille, bei Strychnin und Nicotin die specifischen, schon durch allerkleinste Mengen hervorgerufenen Wirkungen auf Frösche. In weitaus den meisten Fällen aber wird das Verfahren bei der Untersuchung auf die Reinheit der Arzneimittel ein chemisches sein. Ueber die Art des einzuschlagenden Verfahrens lässt sich Allgemeines nicht sagen; dasselbe hat sich in jedem einzelnen Falle nach der Natur des Körpers und den jeweilig zu erwartenden Verunreinigungen zu richten. Wir beschränken uns daher darauf hier nur die wichtigsten Methoden, welche zur Erkennung und Prüfung der Arzneimittel dienen, kurz zu besprechen.

Bei der Untersuchung der Arzneistoffe sind verschiedene Gesichtspunkte maassgebend. Dieselbe kann bezwecken 1. die Feststellung der Identität eines bestimmten Stoffes 2. die Prüfung auf seine Reinheit 3. die Feststellung des Gehaltes an einem wirksamen Bestandtheil.

Der **Identitätsnachweis** geht der Untersuchung auf Verunreinigungen etc. stets voraus, den es muss selbstverständlich zuerst festgestellt werden, ob der zu untersuchende Stoff auch wirklich derjenige ist, für den er ausgegeben oder gehalten wird. Der Nachweis der Identität erfolgt auf Grund der bekannten physikalischen Eigenschaften des Körpers: bei Drogen pflanzlichen oder thierischen Ursprunges ist die äussere Beschaffenheit, Geruch, Geschmack, Farbe etc. zu untersuchen, bei chemischen Präparaten wird die Löslichkeit, das specifische Gewicht, der Schmelzpunkt, der Siedepunkt, das optische Verhalten etc. festgestellt, ferner das Verhalten bestimmten Reagentien gegenüber. Für Opium z. B. genügt zur Feststellung der Identität der charakteristische narkotische Geruch desselben, die rothbraune Farbe, der bittere und scharfe Geschmack und die sonstige äussere Beschaffenheit. Dasselbe gilt auch vom Castoreum u. a. ähnlichen Drogen. Beim Campher kann man dazu noch die Löslichkeitsverhältnisse und die Sublimirbarkeit nehmen. Beim Schwefel genügt ausser der äusseren Beschaffenheit das einfache Verbrennen einer kleinen Probe, wobei sich der charakteristische, nicht zu verkennende Geruch der schwefeligen Säure entwickelt. Manche Stoffe, wie z. B. metallisches Quecksilber, haben eine derartige charakteristische Beschaffenheit, dass sie ohne weiters als solche erkannt werden und daher gar keiner näheren Untersuchung bedürfen um ihre Identität festzustellen.

Bei chemischen Präparaten liegen die Verhältnisse nicht so einfach, hier genügen auch die allgemeinen physikalischen Eigenschaften in der Regel nicht um die Identität festzustellen, so dass man chemische Proben zu Hilfe nehmen muss. Bei einer Anzahl von Präparaten z. B. den Arsen- und Antimonpräparaten, genügt zur Feststellung, dass es solche Präparate sind, eine einfachere Probe, die in der Erzeugung eines Arsen- bezw. Antimonspiegels besteht. Soll aber ein ganz bestimmtes Antimonpräparat z. B. Brechweinstein erkannt werden,

so müssen auch hier weitere Proben vorgenommen werden. Diese richten sich nach der Zusammensetzung des Präparates, so dass z. B. im Brechweinstein, welcher weinsaures Antimonkalium vorstellt, einerseits auf das Vorhandensein von Antimon, anderseits auf Weinsäure geprüft wird. Ebenso verhalten sich eine ganze Menge chemischer Präparate z. B. Bromnatrium. Der Identitätsnachweis erfolgt hier durch die intensiv gelbe Färbung einer nicht leuchtenden Flamme und durch Versetzen der wässerigen Lösung mit Chlorwasser und Ausschütteln mit Chloroform; letzteres färbt sich rothgelb, da es das Brom aufgenommen hat. Durch die Flammenfärbung wird das Natrium, durch das Chlorwasser und Chloroform das Brom unzweifelhaft nachgewiesen. Da diese zugleich die einzigen Bestandtheile des Präparates sind, ist eine weitere Prüfung nicht nothwendig. Aber auch bei complicirteren chemischen Verbindungen genügt es in der Regel einen oder 2 der charakteristischen Bestandtheile desselben nachzuweisen. So ist z. B. für alle Phenol- und Salicylverbindungen das Verhalten zu Eisenchlorid (Blaufärbung) charakteristisch. Für Jodpräparate ist der eigenthümliche Geruch, die Entwicklung violetter Dämpfe beim Erhitzen und die purpurrothe Lösung in Chloroform charakteristisch. Bei organisch-chemischen Verbindungen, wie solche namentlich in den letzten Jahren zahlreich dem Arzneischatz einverleibt wurden, ist die Zusammensetzung meist sehr complicirt, aber oft kein besonders charakteristischer Bestandtheil vorhanden, so dass hier in der Regel bestimmte Farben- und Fällungsreactionen zum Nachweis der Identität dienen.

Was schliesslich die galenischen Präparate betrifft, so richtet sich der Identitätsnachweis nach ihrer äusseren Beschaffenheit und nach ihrer Zusammensetzung. Präparate wie Aqua chlorata, Aqua Rosae, Aqua flor. Aurantii, Sirupus Rubi Idaei, Tinctura cort. Aurantii, Tinctura Cinnamomi können wohl ohne weiters als solche erkannt werden, da die äusseren Merkmale derselben zur Identificirung genügen. Schwieriger gestaltet sich der Identitätsnachweis bei Präparaten, deren äussere Kennzeichen (Geruch, Geschmack, Farbe) nicht so ausgeprägt sind, wie dies bei einer ganzen Reihe von Tincturen und namentlich bei Extracten der Fall ist. Hier muss man schon weitere Hilfsmittel in Anspruch nehmen, wie die Bestimmung des specifischen Gewichtes, das Mischen mit Wasser oder die Löslichkeitsverhältnisse und chemische Proben zum Nachweise eines charakteristischen Bestandtheiles. So ist z. B. bei Extractum Belladonnae der Identitätsnachweis in verlässlicher Weise kaum anders zu erbringen als durch Anstellung der Atropin-Reactionen. Dieselben Reactionen gibt aber auch das Extractum Hyoscyami, daher zur Unterscheidung weitere complicirtere Proben erforderlich sind, wobei freilich auch die äussere Beschaffenheit der beiden Extracte Anhaltspunkte bietet, denn Belladonnaextract ist von dunkelbrauner Farbe, in Wasser fast klar löslich, während Bilsenkrautextract grünlichbraun und in Wasser nur trübe löslich ist. Man ersieht aber hieraus, dass die Identificirung galenischer Präparate oft noch weit grössere Schwierigkeiten bietet, als die wohl charakterisirter chemischer Präparate. Die meisten Pharmacopöen haben auch bis in die letzte Zeit hinein dem Identitätsnachweise der galenischen Präparate wenig Beachtung geschenkt, wohl deshalb, weil ja diese Präparate in den Apotheken-Laboratorien selbst hergestellt werden. Leider ist dies jedoch heute schon sehr oft nicht der Fall, denn viele dieser Präparate, insbesondere Extracte, werden aus Fabriken bezogen, gerade so wie die chemischen Präparate. Es ist demnach dringend nothwendig, dass auch der Identitätsprüfung der galenischen Präparate seitens der Pharmakopöen erhöhte Aufmerksamkeit gewidmet wird, umso mehr, als ja auch bei der Selbstdarstellung seitens des Apothekers Verwechslungen (z. B. durch unrichtiges Einfüllen, Verwechslung der Signaturen etc.) durchaus nicht ausgeschlossen sind.

Die **Reinheitsprüfung** der Arzneistoffe bezweckt zufällige oder absichtliche Verunreinigungen bezw. Verfälschungen derselben nachzuweisen. Die zufälligen Verunreinigungen sind mannigfacher Art und lassen sich selbstverständlich in keine bestimmte Schablone bringen. Sie können dadurch zustande kommen, dass ein Präparat in ein Gefäss hineingelangt, in welchem früher ein anderes enthalten war, ohne dass eine gründliche Reinigung des Gefässes vorgenommen wurde. In der Regel ist es der Mangel an Sorgfalt, Unbedachtsamkeit und Leichtsinn der Angestellten in chemischen Fabriken und Grossdrogenhandlungen, durch welche derartige Verunreinigungen herbeigeführt werden. Da sie vollständig unberechenbar sind, lassen sie sich nur insoweit nachweisen, als sie in das Bereich der vorgeschriebenen Prüfungsmethoden fallen. Ist dies zufällig nicht der Fall, so gelangt man meist auch nur durch Zufall zur Kenntnis derselben, ausgenommen, die Verunreinigung hätte irgend eine augenfällige Veränderung des Präparates bedingt. Es ist z. B. vorgekommen, dass Ferrum oxydatum dialysatum Ferrocyan enthielt, dass in Kalium hydrotartaricum Brechweinstein gefunden wurde. Solche Verunreinigungen sind nach den gewöhnlichen Prüfungsmethoden nicht nachzuweisen, da die Pharmacopöen in der Regel nur auf solche Verunreinigungen prüfen lassen, welche sich in einem Präparate vermuthen lassen. Von welcher Bedeutung solche zufällige Verunreinigungen sein können, kann man daraus ermessen, wenn man sich z. B. vorstellt, dass ein Pulvis Sacchari lactis mit Sublimat in erheblicher Menge verunreinigt sein kann, ohne dass eine solche Verunreinigung, die zu den schwersten Unglücksfällen führen kann, bei der gewöhnlichen Prüfung des Präparates festzustellen ist. Aus diesem Grunde wäre es nothwendig, dass die Pharmacopöe-Commissionen auch diesem Umstande etwas mehr Beachtung schenken und Mittel und Wege finden, welche bei harmlosen Präparaten die Verunreinigung mit stark wirkenden Stoffen durch entsprechende Prüfungen erkennen lassen. Andere, besonders häufige Arten der Verunreinigung chemischer Präparate sind solche, welche durch die Darstellung herbeigeführt werden. Diese sind verhältnismässig leicht zu erkennen, da die Pharmacopöen hierauf besondere Rücksicht nehmen und auf alle Verunreinigungen, welche aus der Darstellung resultiren können, sei es durch Verwendung unreiner Rohmaterialien, sei es durch ungenügende Reinigung der erzielten Präparate, prüfen lassen. So können z. B. Salzsäure und Schwefelsäure Arsen enthalten, Salicylsäure kann mit Eisen und Carbolsäure verunreinigt sein oder noch Chlorwasserstoffsäure enthalten, von der mittelst dieser Säure vorgenommenen Abscheidung der Salicylsäure aus dem Natriumsalicylat herrührend u. s. w. In allen solchen Fällen ist der Nachweis der Verunreinigungen durch die gewöhnlichen Methoden der chemischen Analyse leicht zu erbringen. Eine andere Art von Verunreinigungen sind die absichtlichen, also Zusätze fremder Substanzen zum Zwecke der Verfälschung. So z. B. kann Santonin mit Zucker oder Salicin versetzt sein, Milchzucker kann Dextrin enthalten etc. Solche Verunreinigungen sind durch die vorgeschriebenen Prüfungen in der Regel leicht zu erkennen. Bei den Drogen ist die Sache etwas schwieriger, doch ist es auch hier mit Hilfe des Mikroskopes und der Lupe bei genauer Berücksichtigung der pharmakognostischen Merkmale nicht unschwer zufällige oder absichtliche Beimengungen fremder Drogen zu erkennen. Es gibt indessen Fälle, wo sich eine Verfälschung schwer erkennen lässt, dies gilt besonders von gepulverten Drogen, z. B. ist eine Verfälschung von Rhabarberpulver nur sehr schwer festzustellen. Auch die Verfälschung des Rhabarbers selbst ist nicht leicht zu erkennen, wenn z. B. bereits ausgezogene Knollen mit Rhabarberpulver bestäubt werden; leichter erkennt man die Fälschung wenn z. B. Mönchsrhabarber mit Rhabarberpulver bestreut wird, oder minderwerthiges Pulver mit Curcuma aufgefärbt wird. Die Verfälschung fremdländischer Drogen ist überhaupt sehr häufig und wird ge-

wöhnlich schon in den Productionsländern vorgenommen, so z. B. ist Opium in der Regel verfälscht und da die Verfälschung ungemein mannigfaltig ist, haben es die meisten Pharmacopöen bereits aufgegeben dieselben nachzuweisen, sondern lassen mit diesen und ähnlichen Drogen Werthbestimmungen vornehmen, wovon weiter unten die Rede sein wird.

Die Untersuchung der Fette, fetten Oele und Wachsarten erstreckt sich zunächst auf die physikalischen Eigenschaften derselben, wie Farbe, Consistenz, Geruch, Geschmack, specifisches Gewicht, Löslichkeit in Alkohol, Schmelz- und Erstarrungspunkt, sowie das optische Verhalten. Hiedurch gewinnt man bereits wichtige Anhaltspunkte, die weitere Prüfung besteht in der Bestimmung des Wassergehaltes, in der Feststellung der Verseifungszahl und der Jodzahl, sowie des Glyceringehaltes. Bei fetten Oelen kommt noch die Elaïdinprobe dazu. Ausserdem gibt es für die einzelnen Fette und Oele noch specielle Reactionen.

Für die Untersuchung der Balsame, Harze und Gummiharze werden ähnliche Methoden angewandt, insbesondere bestimmt man die Säure- und die Esterzahl. Ausserdem kennt man für die einzelnen Arten specielle Reactionen.

Die Prüfung der ätherischen Oele erstreckt sich auf die Bestimmung des specifischen Gewichtes, des Siedepunktes, des Lichtbrechungs- und Drehungsvermögens, sowie die Löslichkeit in 90%igem Alkohol. Die meisten ätherischen Oele verflüchtigen sich beim Erhitzen und hinterlassen dabei keinen oder nur einen sehr geringen Rückstand. Auf Papier getropft hinterlassen ätherische Oele einen Fettfleck, der beim Erwärmen flüchtig ist. Ein bleibender Fettfleck deutet auf Beimischung fetter Oele (z. B. Ricinusöl). Zusätze von Weingeist, Benzol, Chloroform sind schwer, solche von anderen, wohlfeileren ätherischen Oelen fast gar nicht zu erkennen. Für einzelne ätherische Oele gibt es jedoch spcielle Reactionen. Bei ätherischen Oelen, welche zum innerlichen Gebrauche dienen muss man stets auch auf einen von der Aufbewahrung in metallenen Gefässen herrührenden Metallgehalt (Kupfer, Blei) prüfen.

Für Alkaloïde, Glucoside und Bitterstoffe (s. die betreffenden Artikel) gibt es allgemeine und specielle Reactionen, welche zu ihrer Prüfung und Erkennung dienen.

Die anorganischen Verbindungen (Metall- und Halogenverbindungen), welche noch immer den grössten Theil der arzneilich verwendeten Chemikalien liefern, sind am besten bekannt, daher auch ihre Prüfung die wenigsten Schwierigkeiten bietet. Dieselbe erfolgt nach den allgemeinen Methoden der chemischen Analyse, wobei in der Regel weniger auf absichtliche Verfälschung (die hier schwierig ist), als auf Verunreinigungen von der Darstellung her gesehen wird und nur im Allgemeinen das Princip gilt, dass Metallverbindungen von fremden Metallen, Säuren von Metallen überhaupt frei sein müssen.

Für die organischen Verbindungen gilt im Allgemeinen dasselbe. Bestimmte Reactionen lassen die Verunreinigungen, die überhaupt in Betracht kommen können, in der Regel leicht erkennen.

Die **Gehaltsbestimmung** d. h. die Bestimmung des Gehaltes an einem bestimmten Bestandtheil eines Präparates, hat den Zweck zu ermitteln wie viel von einer gewissen wirksamen Substanz in einem Präparate enthalten ist um einerseits daraus dessen Wirksamkeit, anderseits dessen Werth zu ermessen. Die Gehaltsbestimmung ist daher in der Regel zugleich eine Werthbestimmung, d. h. ein Gradmesser für den Werth des betreffenden Präparates. Schon aus diesem Grunde, noch mehr aber weil von dem Gehalte an bestimmten Substanzen die Wirkung und demgemäss auch die Anwendungsweise und Dosirung vieler Präparate abhängt, ist die Gehaltsbestimmung heute einer der wichtigsten Zweige der Arzneimittelprüfung geworden.

Bei Drogen bietet die Gehaltsbestimmung die einzige Möglichkeit dieselben nach ihrer Wirksamkeit abzuschätzen. Zugleich ersetzt dieselbe bei manchen Drogen, welche starken Verfälschungen ausgesetzt sind, die zeitraubenden und wie die Erfahrung gelehrt hat oft unzuverlässigen Reinheitsprüfungen. So schreiben gegenwärtig die meisten Pharmacopöen beim Opium, welches, wie schon oben bemerkt, mannigfaltigen Verfälschungen ausgesetzt ist, die Bestimmung des Morphingehaltes vor. Enthält das untersuchte Opium die vorgeschriebene Menge an Morphin (s. Bestimmung des Morphins im Opium S. 123), so kann es nicht in erheblichem Maasse mit indifferenten Stoffen verfälscht sein, weil ja diese den Gehalt an wirksamer Substanz herabsetzen. Die Gehaltsbestimmung bietet also an sich ein Kriterium der Reinheit, ermöglicht zugleich den Werth der Waare zu ermessen und bietet die nicht hoch genug anzuschlagende Gewähr, dass gerade die stark wirkenden Arzneistoffe in möglichster Gleichmässigkeit zur Anwendung gelangen. Die Gehaltsbestimmung ist daher gegenwärtig schon bei vielen Drogen vorgeschrieben, so z. B. werden die Chinarinden nach ihrem Alkaloïdgehalte geschätzt (s. Bestimmung des Alkaloïdgehaltes der Chinarinden S. 108), und es wäre dringend nothwendig, dass bei allen stark wirkenden Drogen Gehaltsbestimmungen vorgeschrieben werden, denn nur dadurch ist es möglich gleichmässig wirkende Präparate zu erzielen (s. Bestimmung des Aconitingehaltes in Aconitumblättern und Knollen S. 105). Freilich ist dies erst dann strenge durchführbar, wenn über die wirksamen Bestandtheile solcher Drogen völlige Klarheit herrscht, was bis jetzt bei vielen der gebräuchlichsten starkwirkenden Drogen leider nicht der Fall ist.

Für die galenischen Präparate gilt in noch höherem Maasse das, was für die Drogen gesagt wurde. Man hat es hier mit verschiedenartig zusammengesetzten Mitteln zu thun, für deren Werth als Heilmittel auch die sorgfältigste Darstellung wenig Gewähr bietet, wenn nicht die zur Darstellung benützten Rohmaterialien hinsichtlich ihres Gehaltes an wirksamer Substanz bekannt sind. Die Gehaltsbestimmung ist hier aber umso nothwendiger, als heute schon viele dieser Präparate nicht in den Apothekenlaboratorien erzeugt, sondern fertig im Handel bezogen werden. Ausserdem ist die Gehaltsbestimmung bei solchen Präparaten häufig das einzige Mittel, um sich von der Identität derselben zu überzeugen. Endlich bietet dieselbe allein ein Gewähr für die vorgeschriebene gleichmässige Zusammensetzung, die ja bei starkwirkenden Mitteln, zu denen viele Extracte und Tincturen zählen, von grosser Bedeutung ist. So ist die Ermittlung des Blausäuregehaltes im Bittermandelwasser (s. S. 429), welches ja zumeist aus dem Handel bezogen wird, nicht nur von Wichtigkeit für die vorgeschriebene Zusammensetzung des Präparates, sondern auch für die Identität und den Handelswerth desselben. Für die Prüfung der Santoninzeltchen auf ihren Santoningehalt (s. S. 256) gilt dasselbe, auch kann dieselbe unter Umständen forensische Bedeutung erlangen. Die neueren Pharmacopöen haben diesen Umständen theilweise auch bereits Rechnung getragen, doch ist in dieser Hinsicht noch viel nachzutragen, insbesondere muss die Forderung gestellt werden, dass bei starkwirkenden Extracten (z. B. Extr. Aconiti, Belladonnae, Cannabis ind., Conii, Hyposcyami, Strychni etc.) und ebensolchen Tincturen (wie Tinctura Aconiti, Belladonnae, Cantharidum, Colchici, Digitalis, Lobeliae, Strophanthi, Strychni etc.) der Gehalt an wirksamer Substanz durch die Pharmacopöen genau festgestellt werde, in ähnlicher Weise, wie dies bereits beim Extractum Opii und der Tinctura Opii der Fall ist.

Bei den chemischen Präparaten ist die Gehaltsbestimmung, da, wo sie erforderlich ist, bereits eingeführt, bei der grossen Mehrzahl derselben ist sie jedoch deshalb überflüssig, weil dieselben ja einheitliche Verbindungen vorstellen, deren gleichmässige Zusammensetzung aus sich selbst folgt. Hier kann also nur von einer mehr oder minder grossen Verunreinigung mit anderen

Präparaten die Rede sein, zu deren Erkennung die vorgeschriebenen Reinheitsprüfungen führen. Immerhin gibt es eine ganze Anzahl chemischer Präparate, bei welchen eine Gehaltsbestimmung unbedingt erforderlich ist. So bei einer Anzahl von Säuren. Hier schreiben die Pharmacopöen genaue Gehaltsbestimmungen vor, z. B. wird der Gehalt der officinellen Essigsäure an Essigsäureanhydrid von der Ph. germ. III. und Ph. austr. VII. auf mindestens 96% festgesetzt, der Gehalt der Salzsäure an Chlorwasserstoffgas wird von Ph. germ. auf 25%, von Ph. austr. auf 23,86% festgesetzt u. s. w. Es ist nur zu beklagen, dass die Verschiedenheit der Gehaltsangaben mitunter (wie z. B. bei Salpetersäure) recht gross ist. Ausser bei Säuren schreiben die Pharmacopöen einen bestimmten Gehalt noch vor bei Aether, bei Alkohol und bei einigen anderen Präparaten, bei welchen aber meist nur ein bestimmtes specifisches Gewicht vorgeschrieben ist, welches einem bestimmten Gehalte entspricht. Nur bei einigen Alkalien (Kalium carbonicum, Natrium carbonicum, Natrium hydrocarbonicum, Chlorkalk) ist wieder ein genauer Percentgehalt von reiner oder wirksamer Substanz vorgeschrieben. Die Gehaltsbestimmung hat hier den Zweck die Verwendung gleichmässiger Präparate zu erzielen und ein Kriterium für den Handelswerth abzugeben. In letzter Linie ist die Gehaltsbestimmung auch hier der zuverlässigste Identitätsnachweis. Für die Reinheit der Präparate dagegen ist die Gehaltsbestimmung hier selbstverständlich nicht von Belang, da dieselben auch bei richtigem Gehalte stark verunreinigt sein können.

Die Pharmakopöen schreiben zur Vornahme aller dieser Prüfungen einen eigenen Reagentienapparat mit einer ganzen Reihe von Reagentien und Utensilien vor, der in der vorgeschriebenen Ausstattung in jeder Apotheke vorhanden sein muss. Die vorgeschriebenen Reagentien müssen selbstverständlich absolut rein sein, da sie ja nur dann ihrem Zwecke entsprechen können. Die für die Reagentien geforderte Reinheit deckt sich jedoch in vielen Fällen nicht mit der für die Verwendung solcher Präparate als Heilmittel vorgeschriebenen. Die Pharmakopöen dulden ja in vielen Fällen verschiedene, von der Darstellung herrührende Verunreinigungen der Präparate, einerseits deshalb, weil die Herstellung absolut reiner Präparate mitunter mit erheblichen technischen Schwierigkeiten verbunden ist, was die betreffenden Mittel sehr vertheuern würde, anderseits aber auch deshalb, weil diese Verunreinigungen für die Verwendung d. i. die Wirkung der Präparate belanglos sind. Ausserdem ist es der Technik in vielen Fällen geradezu unmöglich absolut reine Präparate zu liefern, oder aber die Präparate sind in völlig reinem Zustande schwer haltbar (wie z. B. Chloroform). Für Heilzwecke ist weingeisthältiger Aether, Ammoniakflüssigkeit, welche Spuren von Chloriden enthält, Salzsäure mit Spuren von Schwefelsäure, Schwefelsäure, welche geringe Mengen von salpetriger Säure enthält etc. unbedenklich zu verwenden, während solche Präparate als Reagentien unverwendbar wären. Der für den Heilzweck geforderte Reinheitsgrad ist also für die Verwendung als Reagens nicht ausreichend. Vor Benützung der Reagentien muss man sich daher in allen Fällen von deren vollständiger Reinheit versichern. Die als Reagentien vorgeschriebenen Präparate werden theils direct, theils in vorgeschriebener wässeriger Lösung benützt. Für die Vornahme von Gehaltsbestimmungen bei Säuren und Alkalien sind bestimmte Lösungen, sogenannte volumetrische Lösungen (Solutiones volumetricae) vorgeschrieben, u. zw. verwendet man acidimetrische und alkalimetrische Zehntelnormallösungen von genau bekanntem Gehalte. Die Gehaltsbestimmung beruht nun darauf, dass Säuren mit acidimetrischen, Alkalien mit alkalimetrischen Lösungen titrirt werden; die verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter der volumetrischen Flüssigkeit gibt genau den Gehalt an. Die Pharmakopöen schreiben gewöhnlich vor, dass eine bestimmte Menge eines Präparates eine festgesetzte Menge der volumetrischen

Lösung zur Neutralisation verbrauchen müsse, woraus sich der gewünschte Gehalt ergibt. Ausser den acidimetrischen und alkalimetrischen Lösungen verwendet man noch in Pharm. germ. III. u. Ph. austr. VII. zehntelnormale Silbernitratlösung, volumetrische Kupfersulfatlösung, alkalische Kupfertartratlösung, Kaliumhypermanganatlösung, Zehntelnormal-Jodlösung, Zehntelnormal-Natriumthiosulfatlösung, Zehntelnormal-Natriumchloridlösung.

Die angeführten Arten des Verfahrens dienen in je nach dem gegebenen Falle verschiedener Combination zur Prüfung der Arzneimittel. In dem Folgenden sollen für die wichtigsten Arzneimittel die am häufigsten vorkommenden Verunreinigungen sowie die Wege zur Erkennung derselben aufgeführt werden. Die in Betracht kommenden Arzneimittel werden in alphabetischer Reihenfolge behandelt werden.

Acetanilid, Antifebrin (S. 220). Antifebrin ist, wie sämmtliche synthetisch dargestellten Präparate, in erster Linie zu identificiren und als rein zu erkennen durch das Verhalten seines Schmelz- beziehungsweise Siedepunktes. Antifebrin schmilzt bei 113° und siedet — ohne Zersetzung — bei 295°. Schmelzpunkt beziehungsweise Siedepunkt sind deshalb so wichtig für die Erkennung einer chemisch reinen Substanz, weil bekanntlich durch schon geringe Mengen fremder Substanz der Schmelz- beziehungsweise Siedepunkt verändert beziehungsweise inconstant gemacht wird. Die Uebereinstimmung des Schmelzpunktes beweist vor Allem die für Acetanilid in erster Linie in Betracht kommende (durch uncorrectes Verfahren bei der Darstellung bedingte) Verunreinigung mit den nächst höheren homologen giftigeren Aniliden: Acettoluididen und Acetxylididen.

Antifebrin ist des Weiteren durch folgende Eigenschaften charakterisirt: Es stellt farblose glänzende Krystallblättchen dar, ist geruchlos, geschmacklos, verursacht jedoch im Rachen leichtes Brennen; es löst sich in 194 Theilen kalten, in 18 Theilen siedenden Wassers, in $3^1/_2$ Theilen Weingeist, leicht in Aether und Chloroform; die Lösungen reagiren neutral (saure Reaction würde Vorhandensein von freier Essigsäure, von der Darstellung her anhaftend, anzeigen; freies Anilin würde man durch die Reaction nicht erkennen, da Anilin Lakmuspapier nicht röthet). — Antifebrin-Lösung (in kaltem Wasser) gibt mit Lösung von Eisenchlorid keine Farbenveränderung (Anilinsalze färben grünschwarz, Thallin grün, Antipyrin roth). Antifebrin gibt — wie alle primären Amine die Isonitrilreaction (Erhitzen mit Kalilauge, Zusatz einiger Tropfen Chloroform, erneutes Erhitzen: es entstehen höchst widerlich riechende — nebenbei starkgiftige — Dämpfe von Isonitril. — Die Reaction ist möglichst im Freien auszuführen). Antifebrin gibt ferner die Indophenolreaction (das gleiche thut Phenacetin): 0·1 *g* Antifebrin in 1 *ccm* Salzsäure, unter Erhitzen gelöst, 2 *ccm* 5% Carbolsäure zugesetzt, filtrirte Chlorkalklösung zugegeben: es entsteht zwiebelrothe Färbung; Zusatz von Ammoniak bis zur alkalischen Reaction verwandelt die rothe in indigoblaue Farbe. — Antifebrin hinterlasse nach dem Verkohlen auf dem Platinblech keinen Rückstand (ist dann frei von anorganischen Substanzen). — Antifebrin löse sich farblos in concentrirter Schwefelsäure (Braunfärbung würde auf Zucker hindeuten).

Acidum arsenicosum, arsenige Säure, Arsenik (S. 238). Weisse, porzellanartige Masse oder weisses Pulver, in 15 Theilen siedenden Wassers sichlangsam lösend; gibt, im Reagirrohre vorsichtig erhitzt, ein weisses oder in glasglänzenden Octaëdern oder Tetraëdern krystallisirendes Sublimat; auf Kohle erhitzt, verflüchtigt es sich unter knoblauchartigem Geruche (nach giftigem Kakodyl). — Das Präparat soll völlig flüchtig sein; man untersuche nach dem Erhitzen im Probirröhrchen, ob ein Rückstand hinterblieben (der eventuell aus Gyps, Schwerspath, Talk bestehen könnte). — 0·5 *g* Arsenik sollen sich in 5 *ccm* Ammoniak beim Erwärmen klar lösen (Trübung oder

Niederschlag würden Gyps, Schwerspath, Kreide, Talk, Antimonoxyd oder Aehnliches andeuten); nach dem Erkalten der Lösung setze man 10 *ccm* verdünnte Salzsäure zu: die Lösung soll farblos bleiben. Gelbfärbung oder Trübung würde Schwefelarsen anzeigen. — Das Präparat soll [nach der Pharmakopoea germ. Ed. III *)] mindestens 99% Acidum arsenicosum besitzen. Dies erfährt man durch folgende Gehaltsbestimmung: Man übergiesse 0·5 *g* Arsenik und 3 *g* Kaliumbicarbonat mit 20 *ccm* siedendem Wasser und fülle die Lösung bis auf 100 *ccm* auf. Zu 10 *ccm* dieser Lösung lässt man genau 10 *ccm* $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung fliessen, worauf Entfärbung erfolgen soll.

Acidum benzoicum, Benzoësäure (S. 225). Gelbe Blättchen oder Krystalle von seidenartigem Glanz, von kratzend-scharfem Geschmack, zum Niesen reizend, in 370 Theilen kalten Wassers, leicht in siedendem Wasser, Aether, Alkohol, Chloroform löslich; mit Wasserdampf flüchtig. Im Probirrohre erhitzt, sublimirt Benzoësäure. Lösung von Benzoësäure, durch Kalilauge schwach alkalisch gemacht, zeigt auf Zusatz einiger Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung einen schmutzigrothen Niederschlag von Ferribenzoat, dessen Farbe auf Zusatz von Bleiessig in gelb übergeht. 1 Theil Benzoësäure mit 1 Theil Kaliumpermanganat und 10 Theilen Wasser gelinde erwärmt, darf nach dem Erkalten keinen Geruch nach Bittermandelöl zeigen (dieser würde das Vorhandensein von Zimmtsäure andeuten.) — 0·1 *g* Benzoësäure, in 1 *ccm* Ammoniakflüssigkeit gelöst, soll eine gelbe oder bräunliche, trübe Flüssigkeit geben; Zusatz von 2 *ccm* verdünnter Schwefelsäure bewirkt Ausscheidung der Benzoësäure in Krystallen. Versetzt man diese Mischung mit 5 *ccm* Permanganatlösung, so muss nach Verlauf von 8 Stunden die Flüssigkeit fast farblos erscheinen. Es beweist dies die von der Pharmakopoe verlangte Herstellung der Benzoësäure aus Benzoëharz. Die aus letzterem bei der Sublimirung mit übergegangenen Riechstoffe reduciren die Permanganatlösung, während reine Benzoësäure dies nicht thut. — 0·2 *g* Benzoësäure und 0·3 *g* (chlorfreies!) Calciumcarbonat werden im Porzellantiegel gemischt, mit etwas Wasser angefeuchtet, vorsichtig eingedampft und dann bis zur Rothgluth geglüht. Zu dem erkalteten Rückstand setze man verdünnte Salpetersäure und fülle die Lösung mit Wasser auf 10 *ccm* auf. Silbernitratlösung darf in dieser Lösung höchstens opalescirende Trübung — keine Fällung hervorrufen. Letztere würde Chlor und damit die Herstellung der Benzoësäure aus Benzoltrichlorid, die von der Pharmakopoe untersagt ist, nachweisen.

Acidum carbolicum, Carbolsäure, Phenol (S. 717). Farblose, eigenthümlich riechende Krystalle, oder weisse krystallinische Masse; in 15 Theilen Wasser, leicht in Weingeist, Aether, Chloroform, Glycerin, Schwefelkohlenstoff, sowie in Natronlauge löslich; auf dem Wasserbade ohne Rückstand sich verflüchtigend, bei 40—42° schmelzend, bei 178—182° siedend. — Röthliche Färbung der Carbolsäure ist zwar nach der Pharmakopoe untersagt, jedoch tritt sie bei längerer Aufbewahrung — auch bei reinen Präparaten — fast regelmässig ein. Verminderung der Löslichkeit und Herabdrückung des Schmelzpunktes deuten auf Verunreinigung mit Kresolen. — Nach der Pharmakopoe soll Carbolsäure neutral reagiren; jedoch reagirt selbst reinste (synthetische) Carbolsäure sauer. — 20 Theile Carbolsäure in 10 Theilen Weingeist gelöst, geben mit 1 Theil Eisenchlorid eine schmutziggrüne Flüssigkeit, die bis zur Verdünnung auf 1000 Theile eine schön violette Färbung annimmt; diese Reaction beweist das Freisein von Phenolen, Kreosot etc. — Bromwasser erzeugt in einer Lösung von Carbolsäure, selbst noch bei einer Verdünnung von 1 auf 50000, nach längerem Stehen einen weissen

---

*) Nach welcher auch im Folgenden im Allgemeinen die Vorschriften für Erkennung und Prüfung der Arzneimittel gegeben sind.

Niederschlag von Tribromphenol. (Diese wie die vorigen Reactionen sind Identitätsreactionen für Phenol.)

Acidum citricum, Citronensäure s. S. 706.

Acidum hydrobromicum, Bromwasserstoffsäure s. S. 284.

Acidum hydrochloricum, Salzsäure s. S. 315.

Acidum lacticum, Milchsäure s. S. 713.

Acidum nitricum, Salpetersäure s. Artikel Stickstoff (Oxyde des).

Acidum salicylicum, Salicylsäure (S. 227). Leichte weisse nadelförmige Krystalle, geruchlos, von süsslich-saurem kratzenden Geschmack, in kaltem Wasser schwer (in circa 500 Theilen), in heissem Wasser besser (in 15 Theilen), in Weingeist, Aether, heissem Chloroform sehr leicht löslich; schmilzt bei circa 157°, verflüchtigt sich bei weiterem vorsichtigen Erhitzen unzersetzt, bei raschem Erhitzen unter Entwickelung von Carbolgeruch, ohne einen wägbaren Rückstand zu hinterlassen. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung blauviolett, in starker Verdünnung violettroth. — Zu betonen ist die reinweisse Färbung; die klare Lösung z. B. in Aether; die Verflüchtigung ohne Rückstand, die Uebereinstimmung des Schmelzpunktes — Erniedrigung des letzteren deutet auf Verunreinigung mit Kresotinsäuren (Oxytoluylsäuren). — 1 Theil Salicylsäure soll sich in 6 Theilen concentrirter Schwefelsäure farblos lösen; Dunkelfärbung der Schwefelsäure würde auf Verunreinigung mit organischen Stoffen deuten. — 1 *g* Salicylsäure wird in Natroncarbonatlösung unter Ueberschuss von Soda gelöst und mit Aether geschüttelt; es darf nach Verdunsten des Aethers ein nur unbedeutender Rückstand bleiben, der nicht nach Carbolsäure riechen darf. Carbolsäure verbindet sich nämlich im Gegensatz zu Salicylsäure mit Natriumcarbonat nicht zu einem Natronsalz; während salicylsaures Natrium in Aether unlöslich ist, wird die Carbolsäure von Aether aufgenommen und gibt sich nach dem Verdunsten desselben durch den Geruch zu erkennen. — 0·5 *g* Salicylsäure werden in 5 *ccm* Alkohol gelöst und die Lösung in einem Uhrschälchen der Verdunstung überlassen: der Rückstand muss rein weiss sein; Färbung, namentlich an den Rändern des Rückstandes beweist Verunreinigung mit Farbstoffen; 1 *g* Salicylsäure wird in Weingeist gelöst, 5—10 Tropfen Salpetersäure und einige Tropfen Silbernitrat zugefügt: es darf keine weisse Trübung (von Chlorsilber) entstehen, die auf — bei der Darstellung hinzugekommenes — Chlornatrium deuten würde.

Acidum sulfuricum, Schwefelsäure, s. Artikel Schwefel.

Acidum tannicum, Gerbsäure, Tannin (S. 399). Weisses oder gelbliches Pulver, mit 1 Theil Wasser oder 2 Theilen Weingeist eine klare, eigenthümlich riechende, zusammenziehend schmeckende, sauer reagirende Lösung gebend; löslich in 8 Theilen Glycerin, unlöslich in Aether. Schwefelsäure wie Natriumchlorid fällen die Säure aus ihrer Lösung. Eisenchlorid erzeugt einen blauschwarzen, auf Zusatz von Schwefelsäure wieder verschwindenden Niederschlag. — Die wässrige Lösung (1 : 6) muss auf Zusatz von 1 Theil Weingeist klar bleiben (Trübung oder Niederschlag würde Anwesenheit von Dextrin anzeigen); ein Raumtheil der entstandenen Flüssigkeit darf durch Hinzufügen von 1 Raumtheil Aether nicht getrübt werden (Trübung würde Zucker nachweisen). — 1 *g* Gerbsäure darf beim Einäschern keinen wägbaren Rückstand hinterlassen (Zusatz mineralischer Stoffe).

Acidum tartaricum, Weinsäure s. S. 701.

Acidum trichloraceticum, Trichloressigsäure. Farblose, leicht zerfliessliche Krystalle von stechendem Geruch und stark saurer Reaction; leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether: ohne Rückstand sich verflüchtigend; Schmelzpunkt 55°, Siedepunkt 195°. Mit überschüssigem Natriumcarbonat erwärmt, Chloroform entwickelnd. — Die Prüfung erstreckt sich, neben der Feststellung der physikalischen Eigenschaften, auf den eventuellen Nachweis

von Salzsäure: 10 *ccm* wässeriger Lösung (1 : 10) mit 2 Tropfen $^1/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung versetzt, dürfen nur schwach opalisirend getrübbt werden.

Aether bromatus, Aethylbromid s. S. 77.

Aether sulfuricus, Aether s. S. 81.

Aloë. Leicht zu erkennen an den äusseren Eigenschaften: braune, grossmuschelige, glasglänzende Massen, an den Rändern durchscheinend; von charakteristischem Geruch und eigenthümlichem, stark bitterem Geschmack. — Verfälschungen (Zusatz von Pech, Harzen, gummiartigen Substanzen, Extractivstoffen) sind selten, häufiger ist ein zu grosser Wassergehalt. Aloë soll nach der Pharmakopoe auf dem Wasserbade nur erweichen, nicht zusammenfliessen; letzteres geschieht bei grösserem Wassergehalt oder bei Zusatz von Pech. Völlig ausgetrocknet, soll Aloë ein gelbes Pulver geben, das bei 100° nicht zusammenbacken und seine Farbe nicht verändern soll. — Siedendes Chloroform soll gar nicht, Aether nur schwach gelblich gefärbt werden, letzterer nur einen sehr geringen Rückstand hinterlassen (dieser würde auf Harze, Pech etc. deuten.) — 5 Theile Aloë sollen mit 10 Theilen siedenden Wassers eine fast klare Lösung geben (Beweis für die Abwesenheit von Pech, Colophonium etc.). — Eine Lösung in 5 Theilen Weingeist muss auch in der Kälte klar bleiben (beweist das Freisein von Dextrin, gummiartigen Stoffen oder mineralischen Beimengungen).

Amylenum hydratum, Amylenhydrat, Dimethyläthylcarbinol (S. 175). Klare, farblose, flüchtige, neutrale Flüssigkeit von eigenthümlichem ätherisch-gewürzhaften Geruch und brennendem Geschmack, in 8 Theilen Wasser löslich, mit Weingeist, Aether, Chloroform, Petroleumbenzin, Glycerin und fetten Oelen klar mischbar, bei 99—103° siedend, bei —12·5° zu Krystallen erstarrend, Spec. Gew. 0·815—0·820. — Ein geringerer Siedepunkt würde auf Wassergehalt, höherer auf Verunreinigung mit Gährungsamylalkohol deuten. Amylenhydrat muss sich in Wasser (8 Theilen) klar lösen (eventuell vorhandene Kohlenwasserstoffe bleiben ungelöst). Die wässerige Lösung soll neutral reagiren (Abwesenheit von Schwefelsäure). — 1 *g* Amylenhydrat in 20 *g* Wasser gelöst und 2 Tropfen Kaliumpermanganatlösung hinzugefügt: es darf binnen 10 Minuten keine Entfärbung eintreten (Aethyl- oder Amylalkohol, beziehungsweise deren Aldehyde reduciren Permanganatlösung in der Kälte). — 10 Tropfen Silbernitratlösung mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit gelöst, zu 10 *ccm* Amylenhydratlösung (1 : 20) zugesetzt und erwärmt: es darf nach 10 Minuten keine Reduction des Silbernitrats eingetreten sein (was auf Aldehyde: Aethylaldehyd oder Valeraldehyd, deuten würde).

Amylium nitrosum, Salpetrigsäureamyläther, Amylnitrit (S. 83). Klare, gelbliche, flüchtige Flüssigkeit von fruchtartigem Geruche, brennendem gewürzhaften Geschmack, kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Aether; mit gelber, leuchtender, russender Flamme verbrennend; Siedepunkt 97—99°; Spec. Gew. 0·87—0·88. Charakteristisch für Amylnitrit sind der eigenthümliche Geruch, der Siedepunkt und das spec. Gewicht. Gährungsamylalkohol würde den Siedepunkt erhöhen, das spec. Gew. herabsetzen. — 5 *ccm* Amylnitrit mit 1 *ccm* Wasser, das 0·1 *ccm* Ammoniakflüssigkeit enthält geschüttelt, müssen noch alkalische Reaction zeigen; es darf also keine Säuerung — durch salpetrige Säure oder Aehnl. eingetreten sein. — 1 *ccm* Amylnitrit mit einer Mischung von 1·5 *ccm* Sibernitratlösung und 1·5 absolutem Alkohol mit einigen Tropfen Ammoniakflüssigkeit gelinde erwärmt, darf keine Bräunung oder Schwärzung hervorrufen; Reduction der Silberlösung würde auf Valeraldehyd hinweisen. — Auf 0° abgekühlt darf sich Amylnitrit nicht trüben, wenn es wasserfrei sein soll.

Antipyrinum, Phenyl-Dimethyl-Pyrazolon, Antipyrin (s. Pyrrol). Tafelförmige farblose Krystalle, von mildem, bitterem Geschmack, kaum riechend; 1 Theil Antipyrin löst sich in weniger als 1 Th. kaltem Wasser, in 1 Th.

Weingeist, in 1 Th. Chloroform, in circa 50 Theilen Aether. Schmelzpunkt 113°. Identitätsreactionen auf Antipyrin: Die wässrige Lösung des Antipyrins (1 = 100) gibt mit Gerbsäurelösung reichliche weisse Fällung. 2 *ccm* wässriger Antipyrinlösung (1 = 100) werden durch 2 Tropfen rauchender Salpetersäure grün gefärbt; erhitzt man die grüne Flüssigkeit zum Sieden und fügt einen weiteren Tropfen rauchender Salpetersäure hinzu, so geht die grüne Färbung in Roth über. 2 *ccm* wässriger Antipyrinlösung (1 = 1000) geben mit 1 Tropfen Eisenchloridlösung tiefrothe Färbung, welche auf Zusatz von 10 Tropfen concentrirter Schwefelsäure in Hellgelb übergeht. — Die wässrige Lösung von Antipyrin (1 = 2) sei neutral, farblos, frei von scharfem Geschmack, und werde durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert (Abwesenheit freier Säure, beziehungsweise von alkalisch reagirenden Substanzen, von harzigen und färbenden Verunreinigungen, von Metallen). — Beim Verbrennen auf dem Platinblech hinterlasse Antipyrin keinen feuerbeständigen Rückstand (anorganische Stoffe).

Apomorphinum hydrochloricum, salzsaures Apomorphin (S. 124). Weisse oder grauweisse Kryställchen, mit circa 40 Theilen Wasser oder Weingeist neutrale Lösung gebend, in Aether und Chloroform fast unlöslich. — Etwa 0·02 *g* Apomorphin mit $^1/_2$ Tropfen Wasser befeuchtet und der Luft und dem Tageslicht ausgesetzt: allmälig muss Grünfärbung eintreten. — Eine gleiche Menge Apomorphin mit 2 Tropfen Salpetersäure auf einem Objectglase mit einem Glasstabe gemischt, muss eine blutrothe Färbung annehmen. — Eine gleiche Menge, mit circa 2·5 *ccm* Aetznatronlauge gemischt, muss eine klare Lösung geben, welche an der Luft purpurfarben, schliesslich schwarz wird und schwarz gefällt wird. — Eine gleiche Menge Apomorphin mit 3—4 *ccm* Aetzammoniak übergossen: es muss, namentlich rasch beim Erwärmen, Purpurfärbung eintreten. Gibt man 2—3 Tropfen Silbernitratlösung hinzu, so wird sofort das Silber reducirt. — Eine gleiche Menge Apomorphin mit Wasser und etwas Natriumbicarbonat versetzt, erfährt eine Fällung, die durchschüttelt eine grüne Färbung annimmt. Die wässrige Lösung des Salzes sei farblos oder nur wenig gefärbt; ein Präparat, das mit 100 Theilen Wasser eine smaragdgrüne Lösung gibt, ist zu verwerfen. — Beim Schütteln des trockenen Salzes mit Aether darf letzterer gar nicht oder nur blassrötlich gefärbt werden. — Bei Luftzutritt erhitzt, verbrenne es, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Aqua Amygdalarum amararum, Bittermandelwasser s. S. 429.

Argentum nitricum, Silbernitrat, Höllenstein, Lapis infernalis. Weisse, glänzende, schmelzbare Stäbchen mit krystallinisch-strahligem Bruch, in 0·6 Theilen Wasser, in circa 10 Theilen Weingeist, in genügender Menge Ammoniakflüssigkeit sich klar und farblos lösend; die wässrige Lösung reagirt neutral (Abwesenheit von Salpetersäure): Salzsäure fällt daraus weisse Flocken von Silberchlorid, das in Ammoniak löslich, in Salpetersäure unlöslich ist (in Ammoniak unlöslicher Niederschlag könnte von Blei oder Wismut herrühren, Blaufärbung würde Kupfer anzeigen). — 0·5 *g* Silbernitrat löse man in 5 *ccm* Wasser; zu 2·5 *ccm* dieser Lösung setze man 10 *ccm* verdünnte Schwefelsäure und erhitze zum Sieden: es darf keine Trübung auftreten (diese würde auf Bleisulfat hinweisen). — Aus den anderen 2·5 *ccm* obiger Lösung fälle man alles Silber durch Salzsäure aus; das Filtrat darf beim Verdunsten einen Rückstand nicht hinterlassen (Alkalisalze oder durch Salzsäure nicht fällbare Metalle).

Atropinum sulfuricum, schwefelsaures Atropin s. S. 133.

Bismutum subnitricum, basisches Wismutnitrat. Weisses, mikrokrystallinisches, sauer reagirendes Pulver. — Verliert beim Erhitzen auf 120° 3—5% des Gewichtes an Wasser. Bei stärkerem Erhitzen treten gelbrothe Dämpfe von Untersalpetersäure auf; schliesslich bleibt ein 79—82% betragender Rückstand von Wismutoxyd. Wismutsubnitrat soll frei sein:

1. von Erden und fremden Metallen: 0·5 *g* Wismutsubnitrat mit 25 *ccm* verdünnter Schwefelsäure bei 15° geschüttelt, soll sich in 10—15 Min. klar lösen. Ist die Lösung nicht klar, so ist Blei vorhanden. — Bei der Lösung darf keine Kohlensäure sich entwickeln (Carbonate von Wismut, Calcium etc.) — Ein Theil der schwefelsauren Lösung wird mit Ueberschuss von Ammoniak versetzt: es entsteht eine milchige Trübung, deren Filtrat eine klare Lösung ergeben muss; bläuliche Verfärbung deutet auf Kupfer. — Ein Theil derselben Lösung wird mit Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoff ausgefällt; das Filtrat darf keinen Rückstand hinterlassen (Alkalien, Erden).

2. Von Arsen: 1 *g* Substanz wird im Porzellantiegel geglüht, der erkaltete Rückstand von Wismutoxyd wird in 3 *ccm* Zinnchlorürlösung gelöst: es darf im Verlauf einer Stunde keine bräunliche Verfärbung auftreten.

3. Von Chlor, Schwefelsäure, Ammoniak: 0·5 *g* Substanz werden in 5 *ccm* Salpetersäure gelöst; die — klare — Lösung darf durch salpetersaures Silber höchstens opalisirend getrübt werden (Chlor bezw. Wismutchlorid); — durch 0·5 *ccm* mit ebensoviel Wasser verdünnter Barytlösung nicht verändert werden (Schwefelsäure); 1 *g* Wismutsubnitrat mit Natronlauge im Ueberschuss erwärmt, darf Ammoniak nicht entwickeln.

Bismutum subsalicylicum, basisches Wismutsalicylat. Weisses, amorphes, geruch- und geschmackloses Pulver, in Wasser und Weingeist fast unlöslich, beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, unter Hinterlassung eines gelben Rückstandes verkohlend. — Beim Uebergiessen von 0·5 *g* basischem Wismutsalicylat mit einer verdünnten Eisenchloridlösung (1=20) entsteht eine violette, beim Uebergiessen mit Schwefelwasserstoffwasser eine braunschwarze Färbung (Identitätsproben). — Werden 0·5 *g* mit 5 *ccm* Wasser geschüttelt, so darf das Filtrat blaues Lackmuspapier nicht sofort röthen. Wird 1 *g* basisches Wismutsalicylat bis zur vollständigen Verkohlung schwach geglüht (zur Zerstörung der Salicylsäure), der verbleibende Rückstand in Salpetersäure gelöst, die Lösung vorsichtig zur Trockne verdampft und der Rückstand abermals geglüht, so müssen mindestens 0.63 *g* Wismutoxyd zurückbleiben. Dieses wird in Salpetersäure gelöst und die Lösung bis auf 20 *ccm* verdünnt. Ein Th. dieser Lösung soll weder durch Baryumnitratlösung (Prüfung auf Sulfate), noch durch Silbernitratlösung (Chloride), noch mit 2 Raumtheilen verdünnter Schwefelsäure (Blei) eine Veränderung erleiden. Ein weiterer Theil der Lösung gebe, mit Ammoniak übersättigt, ein farbloses Filtrat (Blaufärbung würde Kupfer anzeigen). Ein fernerer Theil des Filtrates liefere nach Ausfällung mit Schwefelwasserstoffwasser ein Filtrat, welches nach dem Eindampfen einen wägbaren Rückstand nicht hinterlässt (ein fixer Rückstand würde Alkali-, Erdalkali- oder Erdmetalle anzeigen). Wird 1 *g* basisches Wismutsalicylat mit 3 *ccm* Zinnchlorürlösung geschüttelt, so darf im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten (dunkle Färbung Arsen). Werden 0·2 *g* mit 1 *ccm* Schwefelsäure übergossen und die Mischung alsdann mit 2 *ccm* Ferrosulfatlösung überschichtet, so darf eine braune Zone nicht entstehen (Nitrat).

Chininum bisulfuricum s. S. 112.

Chininum hydrochloricum s. S. 113.

Chininum sulfuricum, schwefelsaures Chinin s. S. 111.

Chloralum formamidatum, Chloralamid. Weisse glänzende Krystalle, geruchlos, schwach bitter schmeckend, in ca. 20 Theilen kalten Wassers, in 1·5 Theilen Weingeist löslich; bei 114—115° schmelzend. — Beim Erwärmen mit Natronlauge geben die Krystalle eine trübe, unter Abscheidung von Chloroform sich klärende Lösung. — Die Lösung von Chloralamid in Wasser (1:10) darf Lackmuspapier nicht röthen, und sich auf Zusatz von Silbernitrat nicht sofort verändern. Erhitzt, sei Chloralamid flüchtig, ohne brennbare Dämpfe zu entwickeln.

Chloralum hydratum, Chloralhydrat, Trichloraldehyd-Hydrat (S. 90). Trockene, luftbeständige, durchsichtige, bei 58° schmelzende Krystalle von stechendem Geruch, schwach bitterem ätzenden Geschmack, leicht in Wasser, Weingeist, Aether, weniger in fetten Oelen oder Schwefelkohlenstoff löslich, in 5 Theilen Chloroform sich langsam lösend. Beim Erwärmen mit Natronlauge geben die Krystalle eine trübe, unter Abscheidung von Chloroform sich klärende Lösung. Die Lösung von 1 *g* Chloralhydrat in 10 *ccm* Weingeist darf blaues Lackmuspapier erst beim Abtrocknen schwach röthen, und durch Silbernitrat nicht sofort verändert werden. Erhitzt, sei Chloralhydrat flüchtig, ohne brennbare Dämpfe zu entwickeln.

Chloroformium, Trichlormethan, Chloroform (S. 559). Klare, farblose, flüchtige Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche, süsslichem Geschmack, wenig löslich in Wasser, mit Weingeist, Aether, fetten und ätherischen Oelen mischbar; bei 60—62° siedend. Spec. Gew. 1·455—1·489. — Chemisch reines Chloroform hat das spec. Gew. 1·502. Die Pharmakopoe schreibt der besseren Haltbarkeit wegen ein Chloroform vor, das 0·75—1% Alkohol enthält, der das spec. Gew. auf 1·489 bezw. 1·485 herabdrückt. — Chloroform hat vor Allem frei zu sein von Salzsäure, Phosgen ($COCl_2$ = Kohlenstoffoxychlorid), Aethylidenchlorid und gechlorten Amylverbindungen. — Hierfür dienen folgende Proben: Mit 2 Raumtheilen Chloroform geschütteltes Wasser darf blaues Lackmuspapier nicht röthen (Salzsäure!) und wenn es vorsichtig über eine mit gleich viel Wasser verdünnte Silbernitratlösung geschüttet wird, eine Trübung nicht hervorrufen (weisse Trübung deutet auf Salzsäure, gelbe oder röthliche Trübung auf Arsenige oder Arsensäure.) — Werden 5 *ccm* Chloroform mit 5 *ccm* Jodzinkstärkelösung geschüttelt, so darf weder Blaufärbung der letzteren noch röthliche Färbung des Chloroforms eintreten (dies würde auf Jod deuten, das aus dem Zinkjodid durch das Chloroform verunreinigendes Chlor frei gemacht wurde). — Chloroform soll frei sein von dem erstickenden Geruche des Phosgen, $COCl_2$, Kohlenstoffoxychlorid, das in Folge Oxydation des Chloroforms entstehen kann. — Bestes Filtrirpapier, mit Chloroform getränkt, darf nach dem Verdunsten des letzteren keinen Geruch abgeben (Derivate von Fuselölen). — 20 *ccm* Chloroform sollen bei häufigem Schütteln mit 15 *ccm* Schwefelsäure in einem 3 *cm* weiten, vorher mit Schwefelsäure gespülten Glase mit Glasstöpsel innerhalb einer Stunde die Schwefelsäure nicht färben (Dunkel- oder Schwarzfärbung würde auf gechlorte Verunreinigungen, Aethylidenchlorid und gechlorte Amylverbindungen deuten).

Cocaïnum hydrochloricum, salzsaures Cocaïn s. S. 120.

Codeïnum phosphoricum, Codeïnphosphat. Feine, weisse, bitter schmeckende Nadeln, leicht löslich in Wasser, schwerer in Weingeist. 0·01 *g* Codeïnphosphat liefert mit 10 *ccm* Schwefelsäure beim Erwärmen eine farblose Lösung. Verwendet man jedoch hiezu Schwefelsäure, welche in 100 *ccm* einen Tropfen Eisenchloridlösung enthält, so färbt sich die Lösung blau oder violett. In der wässrigen Lösung (1=20) ruft Silbernitratlösung einen gelben, Kalilauge einen weissen Niederschlag hervor (Identitätsproben). Wenn man einer Lösung eines Körnchens Kaliumferricyanid in 10 *ccm* Wasser, die mit 1 Tropfen Eisenchloridlösung versetzt wurde, 1 *ccm* einer wässrigen Codeïnphosphatlösung (1=100) zufügt, so darf dieselbe nicht sofort blau gefärbt werden (Morphin).

Coffeïnum, Trimethylxanthin, Coffeïn (S. 152). Weisse, glänzende Nadeln, mit 80 Theilen Wasser eine farblose, neutrale, schwach bitter schmeckende Lösung gebend. 1 Theil Coffeïn wird von 2 Theilen siedenden Wassers zu einer Flüssigkeit gelöst, die beim Erkalten zu einem Krystallbrei erstarrt. Coffeïn löst sich in ca. 50 Theilen Weingeist und in 9 Theilen Chloroform; in Aether ist es wenig löslich. An der Luft verliert es einen Theil seines Krystallwassers, bei 100° wird es wasserfrei. Es schmilzt bei 230·5°, beginnt jedoch schon bei wenig über 100° sich in geringer Menge zu verflüchtigen und bereits bei 180° ohne Rück-

stand zu sublimiren. — Dampft man 0·1 *g* Coffeïn mit 1 *ccm* Chlorwasser in einem Porzellanschälchen auf dem Wasserbade zur Trockne ein, so hinterbleibt ein gelbröthlicher Fleck, welcher durch Ammoniakdämpfe purpurroth gefärbt wird. (Identitätsreaction). — Kalt gesättigte Lösung von Coffeïn werde durch Chlorwasser oder Jodkaliumlösung nicht getrübt (fremde Alkaloïde), — durch Ammoniakflüssigkeit nicht gefärbt (färbende Verunreinigungen); — Schwefelsäure oder Salpetersäure dürfen mit Coffeïn keine Färbung geben (Zucker, Salicin, Morphin); — Gerbsäure ruft in der wässrigen Coffeïnlösung einen starken Niederschlag von Coffeïntannat hervor, der sich im Ueberschuss von Gerbsäure wieder auflöst (das gleiche Verhalten zeigen aber auch einige andere Alkaloïde).

Coffeïnum natrio-benzoicum, Coffeïn-Natriumbenzoat. Weisses, amorphes Pulver, oder weisse, körnige Masse, ohne Geruch, von bitterem Geschmacke, mit 2 Th. Wasser, sowie mit 40 Th. Weingeist eine farblose, Lackmuspapier nicht verändernde Lösung liefernd. Mit Chloroform erwärmt, hinterlässt das Filtrat nach dem Verdunsten einen krystallinischen Rückstand, welcher die Reactionen des Coffeïns zeigt. Die wässrige Lösung des Coffeïn-Natriumbenzoats (1=10) scheidet auf Zusatz von Salzsäure weisse, in Aether lösliche Krystalle ab. Eisenchloridlösung ruft in der wässrigen Lösung einen hellbraunen, auf Zusatz von Salzsäure und Weinsäure wieder verschwindenden Niederschlag hervor.

Cresolum crudum, rohes Kresol (S. 721, 722). Gelbliche bis gelbbraune, klare, brenzlich riechende, neutrale, in Wasser nicht völlig, in Weingeist und Aether leicht lösliche Flüssigkeit, schwerer als Wasser. Werden 10*ccm* rohes Kresol mit 50 *ccm* Natronlauge und 50 *ccm* Wasser in einem 200 *ccm* fassenden Messcylinder mit Stöpsel geschüttelt, so sollen nach längerem Stehen nur wenige Flocken sich abscheiden (erhebliche Flocken zeigen Naphtalin oder Brandharze an). Nach nunmehrigem Zusatze von 30 *ccm* Salzsäure und 10 *g* Natriumchlorid soll die ölartige Kresolschicht, welche nach vorherigem Schütteln sich beim Stehen oben sammelt, 8·5 bis 9 *ccm* betragen (was einen Kresolgehalt von 85 bis 90% anzeigt). Werden 0·5 *ccm* der abgeschiedenen Kresole mit 300 *ccm* Wasser geschüttelt und mit 0·5 *ccm* Eisenchloridlösung versetzt, so tritt eine blauviolette Färbung ein.

Formaldehydum solutum, Formaldehydlösung (Formalin, Formal) (S. 88). Klare, farblose, stechend riechende, neutral oder doch nur sehr schwach sauer reagirende, wässerige Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·079—1·081, in 100 Theilen etwa 35 Theile Formaldehyd enthaltend. Mit Wasser und mit Weingeist mischt sich dieselbe in jedem Mengen verhältnisse, nicht dagegen mit Aether. 5 *ccm* Formaldehydlösung hinterlassen beim Eindampfen auf dem Wasserbade eine weisse, amorphe, in Wasser unlösliche Masse, welche bei Luftzutritt erhitzt, ohne wägbaren Rückstand verbrennt. Wird die Lösung dagegen zuvor mit Ammoniakflüssigkeit stark alkalisch gemacht und hierauf in Wasserbade verdunstet, so verbleibt ein weisser, krystallinischer, im Wasser sehr leicht löslicher Rückstand. Mit 4 Raumtheilen verdünnt, werde Formaldehydlösung weder durch Silbernitratlösung (Halogenverbindungen), noch durch Baryumnitratlösung (Schwefelsäure resp. Sulfate), noch durch Schwefelwasserstoffwasser (metallische Verunreinigungen) verändert. 1 *ccm* Formaldehydlösung darf nach Zusatz eines Tropfens Normal-Kalilauge eine saure Reaction nicht zeigen (sonst wäre mehr freie Säure als erlaubt vorhanden).

Extractum Opii, Opiumextract s. S. 124.

Homatropinum hydrobromicum, bromwasserstoffsaures Homatropin.

Weisses, geruchloses, krystallinisches Pulver, in Wasser leicht löslich; die Lösung (1 = 20) ist neutral; sie wird, durch Salzsäure angesäuert, von Gerbsäure oder Platinchlorid nicht gefällt; Jodlösung bewirkt braune, Kalilauge, in geringem Ueberschuss zugesetzt, weisse, Silbernitrat gelbliche Fällung. —

0·01 *g* Homatropin, mit 5 Tropfen rauchender Salpetersäure im Porzellanschälchen auf dem Wasserbade eingedampft, hinterlasse einen kaum gelblich gefärbten Rückstand, welcher, erkaltet, beim Uebergiessen mit weingeistiger Kalilauge eine bald verschwindende Violettfärbung annimmt. — Die Base Homatropin krystallisirt in farblosen Prismen, die in Wasser schwer löslich sind, und bei 95—96° schmelzen (Atropin schmilzt bei 115·5°, Hyoscyamin bei 108°).

Hydrargyrum bichloratum, Quecksilberchlorid, Sublimat. Weisse, durchscheinende, strahlig-krystallinische Stücke, oder weisses Pulver, beim Erhitzen im Probirrohr schmelzend und sich verflüchtigend. — Quecksilberchlorid löst sich in 16 Theilen kaltem, in 3 Theilen siedendem Wasser, in 3 Theilen Weingeist, in 4 Theilen Aether. Die wässrige Lösung röthet Lackmuspapier und wird auf Zusatz von Natriumchlorid neutral; sie wird durch Silbernitrat weiss, durch Schwefelwasserstoff im Ueberschuss schwarz gefällt. Nach Ausfällen des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff darf das farblose Filtrat nach dem Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen. Wird das erhaltene Schwefelquecksilber mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit geschüttelt, so zeige das Filtrat nach Ansäuern mit Salzsäure weder gelbe Farbe noch gelben Niederschlag. — Die Reactionen dienen zum Nachweis des Freiseins von Calomel und Arsen.

Hydrargyrum bijodatum, (rothes) Quecksilberjodid. Scharlachrothes Pulver, beim Erhitzen im Probirrohr gelb werdend, schmelzend, dann flüchtig; in Wasser fast unlöslich; löslich in 130 Theilen kaltem und 20 Theilen siedendem Weingeist. Die erkaltete weingeistige Lösung sei farblos und röthe blaues Lackmuspapier nicht (saure Reaction deutet auf Sublimat); in Weingeist ungelöst würden bleiben Quecksilberjodür, -oxyd, -arseniat. — Mit Quecksilberjodid geschütteltes Wasser darf nach dem Abfiltriren durch Schwefelwasserstoff nur schwach gefärbt werden (Dunkelfärbung würde auf leichter lösliche Verbindungen, namentlich Sublimat deuten) und durch Silbernitrat nur schwach opalescirend getrübt werden (Trübung würde Chloride oder Jodide von Alkalien oder Sublimat anzeigen).

Hydrargyrum chloratum, Quecksilberchlorür, Calomel. Gelblichweisses, feines Pulver; in Wasser und Weingeist unlöslich; beim Erhitzen im Probirrohre ohne zu schmelzen flüchtig. Mit Natronlauge erwärmt, schwärze sich Calomel ohne Entwickelung von Ammoniak (die Probe schützt vor Verwechselung mit weissem Präcipitat). — 1 *g* Calomel, mit 10 *ccm* Wasser geschüttelt, liefere ein Filtrat (durch doppeltes Filter zu filtriren!), welches weder durch Silbernitrat, noch durch Schwefelwasserstoff verändert wird (würde auf lösliche Salze, namentlich Sublimat deuten).

Hydrargyrum oxydatum, (rothes) Quecksilberoxyd. Gelblichrothes Pulver; in Wasser fast ganz unlöslich, in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure leicht löslich, beim Erhitzen im Probirrohre unter Abscheidung von Quecksilber flüchtig. Mit Oxalsäurelösung (1 = 10) längere Zeit geschüttelt, gebe es kein weisses Oxalat (was das gelbe Quecksilberoxyd thut). 1 *g* Quecksilberoxyd, mit 2 *ccm* Wasser geschüttelt, dann mit 2 *ccm* Schwefelsäure versetzt, und hierauf mit 1 *ccm* Ferrosulfatlösung überschichtet, zeige auch nach längerem Stehen keine gefärbte Zone (herrührend von Nitraten des Quecksilbers). — Die mit Hilfe von Salpetersäure dargestellte wässrige Lösung (1 = 100) sei klar und werde durch Silbernitrat nur opalisirend getrübt (lösliche Quecksilbersalze).

Hydrargyrum präcipitatum album, Mercuriammoniumchlorid, weisses Präcipitat. Weisse Masse, in Wasser fast unlöslich, in erwärmter Salpetersäure löslich. Mit Natronlauge erwärmt, scheidet sich, unter Entwickelung von Ammoniak, gelbes Quecksilberoxyd ab. Beim Erhitzen im Probirrohr sei das Quecksilberpräcipitat, ohne zu schmelzen, unter Zersetzung ohne

Rückstand flüchtig. — Mit 1 Theil Wasser verdünnte Salpetersäure löse es beim Erwärmen klar auf.

Jodoformium, Trijodmethan, Jodoform (S. 562). Kleine, glänzende, hexagonale, fettig anzufühlende Blättchen oder Tafeln, oder ein krystallinisches Pulver von citronengelber Farbe, von durchdringendem, charakteristischem Geruch. Jodoform schmilzt bei 120°, ist mit Wasserdampf flüchtig, fast unlöslich in Wasser, löslich in 50 Theilen kaltem und 10 Theilen siedendem Weingeist und in 5·2 Theilen Aether. — 1 *g* Jodoform soll beim Erhitzen einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen (Alkalichloride und -jodide) — 1 *g* Jodoform, mit 10 *ccm* Wasser eine Minute geschüttelt, gebe ein farbloses Filtrat (Pikrinsäure gibt stark gelb gefärbte Lösung), das durch Silbernitratlösung sofort nur opalisirend getrübt und durch Baryumnitratlösung nicht verändert werden darf (Alkali-Chloride und Jodide, oder Carbonate.)

Jodum, Jod (S. 505). Schwarzgraue, metallisch glänzende, trockene rhombische Tafeln oder Blättchen von eigenthümlichem Geruch, welche beim Erhitzen violette Dämpfe bilden, Stärkelösung blau färben, in circa 5000 Theilen Wasser, in 10 Theilen Weingeist mit brauner Farbe löslich sind. Von Aether und Kaliumjodidlösung wird Jod mit brauner, von Chloroform mit violetter Farbe reichlich gelöst. Jod soll vor Allem frei sein von anorganischen Verunreinigungen, von Cyan (Jodcyan) und Chlor (Jodtrichlorid). — Jod soll sich, im Probirrohre erwärmt, ohne Rückstand verflüchtigen (anorganische Substanzen). — 0·5 *g* zerriebenes Jod werden mit 20 *ccm* Wasser geschüttelt und filtrirt; das gelb gefärbte Filtrat wird in 2 Theile getheilt. Zu dem einen fügt man $^1/_{10}$ Natriumthiosulfatlösung bis zur Entfärbung, löst darin ein Körnchen Ferrosulfat, fügt 1 Tropfen Eisenchloridlösung, hierauf Natronlauge in mässigem Uberschuss hinzu, schüttelt gut durch und erwärmt auf 40—50°. Nach dem Erkalten wird mit Salzsäure deutlich angesäuert. Es darf keine Blaufärbung oder blauer Niederschlag entstehen: andernfalls war Jodcyan als Verunreinigung enthalten. — Der zweite Theil des Filtrats wird mit Ammoniak, hierauf mit Silbernitrat im Ueberschuss versetzt. Es entsteht ein gelber Niederschlag von Jodsilber, der in Ammoniak sehr schwer löslich ist, während etwaiges Silberchlorid in Lösung geht. In dem Filtrate darf auf Ansäuern mit Salpetersäure nur eine opalisirende Trübung entstehen; Silberchlorid (von Jodtrichlorid stammend) würde durch Salpetersäure ausgefällt werden.

Gehaltsbestimmung. Die Pharmakopoe verlangt einen Mindestgehalt von 99·06% Jod: Eine Lösung von 0·2 *g* Jod in 20 *ccm* Wasser und 1 *g* Kaliumjodid muss zur Bindung des gelösten Jods mindestens 15·6 *ccm* der $^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung verbrauchen.

Kalium bromatum, Kaliumbromid, Bromkalium. Weisse, würfelförmige, glänzende, luftbeständige Krystalle, in 2 Theilen Wasser und ca. 200 Theilen Weingeist löslich. Die wässerige Lösung (1 = 20), mit wenig Chlorwasser versetzt und mit Aether oder Chloroform geschüttelt, färbt letzteres rothgelb; mit Weinsäure vermischt, gibt sie nach einiger Zeit einen weissen krystallinischen Niederschlag. Am Platindraht erhitzt, muss das Salz die Flamme von Beginn an violett färben (muss also frei sein von Bromnatrium.) — Auf weissem Porzellan zerriebenes Kaliumbromid darf sich auf Zusatz von wenigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure nicht sofort gelb färben (muss frei sein von bromsaurem Kalium) und darf, auf befeuchtetes rothes Lackmuspapier gebracht, das letztere nicht sofort violettblau färben (soll frei sein von Kaliumcarbonat). Die wässerige Lösung (1 = 20) darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser (Metalle: Blei und Kupfer), noch durch Baryumnitrat (Schwefelsäure), noch durch verdünnte Schwefelsäure (Baryum) verändert werden. — 5 *ccm* wässeriger Lösung (1 = 20), mit 1 Tropfen Eisenchloridlösung vermischt und alsdann mit Stärkelösung versetzt, dürfen letztere nicht färben (soll frei von Jod-

kalium sein). — 20 *ccm* der wässerigen Lösung dürfen durch 0·5 *ccm* Ferrocyankalium nicht vermindert werden (soll frei sein von Eisen). — Nach der Pharmakopoe ist in dem Präparat ein geringer Gehalt von Chlorkalium gestattet; doch darf derselbe 1·4% nicht übersteigen: 10 *ccm* der wässerigen Lösung 3 : 100 des bei 100° getrockneten Kaliumbromids dürfen, nach Zusatz einiger Tropfen Kaliumchromatlösung, nicht mehr als 25·4 *ccm* Zehntel-Normal-Silbernitratlösung bis zur bleibenden Röthung verbrauchen.

Kalium carbonicum, kohlensaures Kalium s. S. 509.

Kalium chloricum, chlorsaures Kalium (S. 508). Farblose blättrige, oder tafelförmige Krystalle, in 16 Theilen kaltem, in 3 Theilen siedendem Wasser, und in 130 Theilen Weingeist löslich. Die wässerige Lösung, mit Salzsäure erwärmt, färbt sich grüngelb und entwickelt reichlich Chlor; mit Weinsäurelösung gibt sie allmählich einen weissen krystallinischen Niederschlag. — Von einer wässerigen Lösung (1 = 20) dürfen 100 *ccm* auf Zusatz von 10 *ccm* Schwefelwasserstoffwasser nicht gefärbt oder getrübt werden (metallische Verunreinigungen, namentlich Blei). — 10 *ccm* derselben Lösung dürfen auf Zusatz von Ammoniumoxalat (Calciumsalze), andere 10 *ccm* durch Silbernitrat (Calcium- oder Kaliumchlorid) nicht verändert werden. — 20 *ccm* derselben Lösung dürfen nach dem Ansäuern mit 5 Tropfen Salzsäure mit Kaliumferrocyanid weder eine Rothfärbung (Kupfer), noch sofort einen blauen Niederschlag oder blaue Färbung geben (Eisen). — Man bringe 1 *g* Substanz in ein Probirrohr, übergiesse mit 5 *ccm* Natronlauge, füge je 0·5 *g* Zinkspäne und Eisenfeile hinzu und erwärme: es darf kein Geruch nach Ammoniak warnehmbar sein (andernfalls enthält das Präparat Nitrate, z. B. Kalisalpeter).

Kalium jodatum, Kaliumjodid, Jodkalium. Weisse, würfelförmige, nicht hygroskopische Krystalle von scharf salzigem, hinterher bitterem Geschmack, in 0·75 Theilen Wasser, in 12 Theilen Weingeist löslich. Die wässerige Lösung, mit wenig Chlorwasser versetzt und mit Chloroform geschüttelt, färbt letzteres violett; mit Weinsäure versetzt, gibt sie allmählich einen weissen krystallinischen Niederschlag.

Als Verunreigungen kommen in Betracht: Natriumjodid, Kaliumcarbonat, Metalle, Kaliumsulfat, Cyankalium, jodsaures Kalium, Eisen, salpetersaures Kalium, Brom- und Chlorkalium und Kaliumthiosulfat (alle diese Verunreinigungen können von der Darstellung des Kaliumjodid stammen). Da alle diese Salze (ausser Jodnatrium) in Alkohol nur wenig oder gar nicht löslich sind, so untersuche man zunächst, ob sich das Kaliumjodid in 12 Theilen 90% Weingeist vollkommen löst; in diesem Falle können nur kleinste Mengen von jenen Verunreinigungen enthalten sein. — Am Platindraht erhitzt, muss das Salz die Flamme von Anfang an violett färben (Natriumjodid!) — Zerrieben auf befeuchtetes rothes Lackmuspapier darf es dieses nicht sofort violettblau färben (Kaliumcarbonat!) — Die wässerige Lösung (1 = 20) darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser (Metalle, Kupfer und Blei), noch durch Baryumnitrat (Sulfate) verändert werden; noch die Berlinerblaureaction auf Cyankalium (siehe bei Jod) geben. Die mit ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser frisch bereitete Lösung (1 = 20) darf bei alsbaldigem Zusatz von Stärkelösung und verdünnter Schwefelsäure sich nicht sofort färben (jodsaures Kalium!). — 20 *ccm* der wässerigen Lösung (1 = 20) dürfen durch 5·5 *ccm* Kaliumferrocyanidlösung nicht verändert werden (Eisen). — Erwärmt man 1 *g* des Salzes mit 5 *ccm* Natronlauge, sowie mit je 0·5 *g* Zinkfeile und Eisenpulver, so darf sich nicht Ammoniakgeruch entwickeln (Nitrate.) — Wenn man 0·2 Kaliumjodid in 2 *ccm* Ammoniak löst und mit 13 *ccm* $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung unter Umschütteln vermischt, so darf das Filtrat nach Uebersättigen mit Salpetersäure innerhalb 10 Minuten weder bis zur Undurchsichtigkeit getrübt (Chlor- und Bromkalium), noch dunkel gefärbt (Kaliumthiosulfat) erscheinen.

Kreosotum, Kreosot (S. 725). Klare gelbliche, im Sonnenlicht sich nicht bräunende, stark lichtbrechende, neutrale ölige Flüssigkeit von durchdringendem, rauchartigem Geruch und brennendem Geschmack. Specifisches Gewicht nicht unter 1·070. Kreosot geht bei 205—220° grösstentheils über, erstarrt bei 20° noch nicht, ist mit Aether, Weingeist, Schwefelkohlenstoff mischbar, löst sich in 120 Theilen heissem Wasser, trübt sich aber beim Erkalten und wird unter Abscheiden von Oeltropfen wieder klar. Die von letzteren getrennte Lösung wird durch Bromwasser rothbraun gefällt, nimmt auf Zusatz von sehr wenig Eisenchloridlösung unter Trübung eine graugrüne oder schnell verschwindende blaue Färbung an, und wird schliesslich schmutzig braun. Die weingeistige Lösung färbt sich mit einer geringen Menge Eisenchlorid tiefblau, mit einer grösseren dunkelgrün. Kreosot soll in erster Linie frei sein von fremden Phenolen (namentlich Carbolsäure), dieselben erniedrigen den Siedepunkt, erhöhen die Löslichkeit, vermindern das specifische Gewicht. 1 Tropf. Kreosot, auf blaues Lackmuspapier gebracht, darf letzteres auch nach Anfeuchten mit Wasser nicht roth färben (organische oder anorganische Säuren). — 1 *ccm* Kreosot und 2·5 *ccm* Natronlauge sollen sich unter Selbsterwärmung mischen und eine klare hellgelbe Lösung geben, die sich auch beim Verdünnen mit Wasser nicht trübt (was Kohlenwasserstoffe anzeigen würde). 1 Theil Kreosot, mit 10 Theilen einer mit absolutem Alkohol dargestellten Kaliumhydroxydlösung (1 = 5) gemischt, erstarre nach einiger Zeit zu einer festen krystallinischen Masse (die eventuell verunreinigenden Phenole geben keine erstarrenden Kalisalze). — Wird ein Theil Kreosot in einem trockenen Glase mit 1 Theil Collodium geschüttelt, so darf Gallertbildung nicht auftreten (Carbolsäure bewirkt Gelatiniren). — In 3 Theilen einer Mischung von 1 Theil Wasser und 3 Theilen Glycerin sei Kreosot fast unlöslich (Phenol erhöht die Löslichkeit). Wird 1 *ccm* Kreosot mit 2 *ccm* Petroleumbenzin und 2 *ccm* Barytwasser geschüttelt, so darf die Benzinlösung keine blaue oder schmutzige (hochsiedende Theerbestandtheile), die wässerige Flüssigkeit keine rothe Färbung (Coerulignon!) annehmen.

Lithium carbonicum, Lithiumcarbonat (S. 655). Weisses, beim Erhitzen im Proberohre schmelzendes, beim Erkalten zu einer Krystallmasse erstarrendes Pulver; in 80 Theilen kalten oder 140 Theilen siedendem Wasser zu einer alkalischen Flüssigkeit sich lösend, in Weingeist unlöslich. Salpetersäure löst es unter Aufbrausen zu einer Flüssigkeit, die die Flamme carminroth färbt. — Die Lösungsverhältnisse sind wichtig, indem ein durch Natrium oder Kaliumcarbonat verunreinigtes Präparat sich in weniger als 80 Theilen kalten Wassers löst. — Man löse 1 *g* Lithiumcarbonat in Salpetersäure und verdünne die Lösung mit Wasser auf 50 *ccm*. Diese Lösung darf weder durch Silbernitrat (Chloride!), noch durch Baryumnitrat (Sulfate), noch — nach Uebersättigen mit Ammoniak — durch Schwefelwasserstoff (Eisen-Mangan), noch durch Ammoniumoxalat (Calciumsalze) verändert werden. — 0·2 *g* Lithiumcarbonat werden in 1 *ccm* Salzsäure gelöst und zur Trockene eingedampft; der aus Lithiumchlorid bestehende Rückstand muss sich in 3 *ccm* Weingeist klar lösen (Natrium- oder Kaliumchlorid sind unlöslich). — 0·5 *g* des bei 100° getrockneten Lithiumcarbonates dürfen nicht weniger als 13·4 *ccm* Normalsalzsäure zur Sättigung erfordern (andere Carbonate erfordern weniger).

Magnesium carbonicum, Magnesiumcarbonat, Kohlensaure Magnesia (S. 551). Weisse, leichte, lose zusammenhängende, leicht zerreibliche Massen, oder ein lockeres, weisses Pulver, in Wasser fast unlöslich, demselben aber schwach alkalische Reaction ertheilend. In verdünnter Schwefelsäure löst sich dasselbe unter reichlicher Kohlensäureentwicklung zu einer Flüssigkeit, welche, nach Zusatz von Ammoniumchloridlösung und überschüssiger Ammoniakflüssigkeit, mit Natriumphosphatlösung einen weissen krystallinischen Niederschlag gibt (Identitätsreaction). — In verdünnter Salzsäure löst sich Magnesium-

carbonat klar und farblos (gelbe Färbung: Eisen, röthliche: Mangan). Mit Wasser gekocht, gibt es ein Filtrat, welches beim Verdunsten nur einen geringen Rückstand hinterlässt (Prüfung auf fremde Salze). Die mit Hilfe von Essigsäure hergestellte wässerige Lösung (1=20) darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden (dunkle Trübung: Blei, weisse Trübung: Zink). Diese Lösung darf auch durch Baryumnitratlösung (Sulfate) oder, nach Zusatz von Salpetersäure, durch Silbernitratlösung (Chloride) nach 2 Minuten nicht mehr als opalisirend getrübt werden. 20 *ccm* einer mit Hilfe von Salzsäure bereiteten wässerigen Lösung (1=20) dürfen durch 0·5 *ccm* Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden (Eisen). 1 *g* hinterlasse nicht weniger als 0·4 *g* Glührückstand; letzterer, mit 20 *ccm* Wasser geschüttelt, liefere ein Filtrat, welches durch Ammoniumoxalatlösung innerhalb 5 Minuten nicht mehr als opalisirend getrübt werden darf (Kalk).

Magnesium sulfuricum, Magnesiumsulfat (S. 552). Kleine, farblose, an der Luft kaum verwitternde, prismatische Krystalle von bitterem, salzigem Geschmacke, in 1 Theil kaltem und 0·3 Theilen siedendem Wasser löslich, in Weingeist unlöslich. Die wässerige Lösung gibt mit Natriumphosphatlösung bei Gegenwart von Ammoniumchlorid und Ammoniak einen weissen, krystallinischen, mit Baryumnitratlösung einen weissen, in Säuren unlöslichen Niederschlag (Identitätsreaction für Magnesium und Schwefelsäure). Das Salz darf, am Platindrahte erhitzt, die Flamme nicht andauernd gelb färben (schwefelsaures Natrium). Wird 1 *g* zerriebenes Magnesiumsulfat mit 3 *ccm* Zinnchlorürlösung geschüttelt, so darf im Laufe 1 Stunde eine Färbung nicht eintreten (Arsen). — Die wässerige Lösung (1=20) darf Lackmuspapier nicht verändern (saure Reaction: freie Schwefelsäure) und darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser (Kupfer u. a. Schwermetalle), noch durch Silbernitratlösung (Chloride), noch durch Kaliumferrocyanidlösung (Bläuung: Eisen) verändert werden.

Mentholum, Menthol (S. 293). Spitze, spröde, farblose Krystalle, vom Geruch und Geschmack der Pfefferminze, bei 43° schmelzend, bei 212° siedend, auf dem Wasserbad ohne Rückstand verdampfend. Von Aether, Chloroform, Weingeist wird Menthol sehr reichlich aufgenommen, kaum von Wasser. Menthol gibt mit 40 Theilen Schwefelsäure eine braunrothe trübe Flüssigkeit, die sich später klärt und an der Oberfläche eine farblose, nicht nach Menthol riechende Schicht zeigt. — Bringt man Menthol in eine Mischung von 1 *ccm* Essigsäure mit 3 Tropfen Schwefelsäure und 1 Tropfen Salpetersäure, so darf eine Färbung nicht entstehen (Thymol gibt schmutzig blaugrüne Färbung).

Morphinum hydrochloricum, salzsaures Morphin (S. 123). Weisse, seidenglänzende Krystallnadeln, löslich in 25 Theilen Wasser oder 50 Theilen Weingeist zu einer farblosen, neutralen, bitter schmeckenden Flüssigkeit. Bei 100° verlieren 100 Theile salzsaures Morphin 14·5 Theile an Gewicht. Beim Befeuchten mit Salpetersäure nimmt das Salz eine rothe Färbung an. — An der Luft verbrenne es ohne Rückstand. — Schwefelsäure löse es beim Verreiben ohne Färbung (Salicin, Zucker!). — Die wässrige Lösung (1 = 30) soll auf Zusatz von Kaliumcarbonat sofort rein weisse Krystalle von Morphin abscheiden; die Krystalle dürfen an der Luft keine Färbung erleiden und damit geschütteltes Chloroform nicht röthlich färben (würde auf Apomorphin deuten). — Der durch Ammoniak in der wässrigen Lösung entstandene Niederschlag soll sich leicht in Natronlauge, schwieriger in Ammoniak und Kalkwasser lösen (fremde Alkaloïde!). — Versetzt man die wässrige Lösung des Präparates mit einem Ueberschuss von Natronlauge und erwärmt, so entwickeln sich bei Gegenwart von Chlorammonium Ammoniakdämpfe.

Naphtalinum, Naphtalin (S. 643). Glänzende, farblose Krystallblätter von durchdringendem Geruch und brennend aromatischem Geschmack, schon bei 15° langsam verdampfend, bei 80° schmelzend, bei 218° siedend. Die

Dämpfe brennen mit leuchtender russender Flamme. Naphtalin ist unlöslich in Wasser, löslich in Aether, Weingeist, Chloroform, Schwefelkohlenstoff. Schüttelt man Naphtalin mit Schwefelsäure, so darf sich diese, auch in Wasserbadwärme nicht oder nur blassröthlich färben.

Naphtolum, Naphtol (S. 645). Farblose glänzende Blättchen, oder weisses krystallinisches Pulver von schwach phenolartigem Geruch und brennendscharfem, nicht lange anhaltendem Geschmack. Schmelzpunkt 122°; Siedepunkt 286°. Löst sich (neutral) in 1000 Theilen kaltem, in 75 Theilen siedendem Wasser; in Weingeist, Aether, Chloroform, Kalilauge leicht löslich.

Eine wässrige Lösung des β-Naphtol zeigt auf Zusatz von Ammoniak violette Fluorescenz, auf Zusatz von Chloroform weisse Trübung, die durch überschüssiges Ammoniak wieder verschwindet. — Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung von Naphtol grünlich; nach einiger Zeit scheiden sich weisse Flocken ab. β-Naphtol verflüchtige sich, erhitzt, ohne Rückstand. — Es löse sich in 50 Theilen Ammoniak ohne Rückstand zu einer nur blassgelben Flüssigkeit (Naphtalin würde einen Rückstand bilden). Eisenchlorid färbe die heiss gesättigte wässrige Lösung nicht violett (was α-Napthol andeuten würde).

Natrium bicarbonicum, Natriumbicarbonat s. S. 652.

Natrium bromatum, Bromnatrium (S. 650). Weisses krystallinisches Pulver, in 1·2 Theilen Wasser, in 5 Theilen Weingeist löslich; in 100 Theilen mindestens 95 Theile wasserfreies Salz enthaltend. Am Platindraht erhitzt, färbt es die Flamme gelb. Die wässrige Lösung, mit etwas Chlorwasser versetzt und hierauf mit Chloroform geschüttelt, färbt letzteres gelbbraun.

Die Prüfung siehe bei Kalium bromatum.

Gehaltsbestimmung: 10 *ccm* wässriger Lösung (3:100) des bei 100° getrockneten Natriumbromids dürfen, nach Zusatz einiger Tropfen Kaliumchromatlösung, nicht mehr als 29·3 *ccm* $^1/_{10}$ Normalsilberlösung bis zur bleibenden Röthung verbrauchen.

Natrium jodatum, Jodnatrium (S. 651). Weisses, krystallinisches, hygroskopisches Pulver, in 0·6 Theilen Wasser, und 3 Theilen Weingeist löslich. In 100 Theilen mindestens 95 Theile wasserfreies Salz enthaltend.

Färbt die Flamme gelb. Die wässrige Lösung, mit wenig Chlorwasser gemischt und mit Chloroform geschüttelt, färbt letzteres violett.

Die Prüfung siehe bei Kalium jodatum.

Gehaltsbestimmung. Wenn man 0·2 Natriumjodid in 2 *ccm* Ammoniak löst, und mit 14 *ccm* $^1/_{10}$ Normalsilberlösung unter Umschütteln vermischt, dann filtrirt, so darf das Filtrat, nach Uebersättigen mit Salpetersäure, innerhalb 10 Min. weder bis zur Undurchsichtbarkeit getrübt, noch dunkel gefärbt erscheinen. Hierdurch ist der Gehalt an NaJ auf 96,8%, der erlaubte Gehalt an NaCl daher auf 3,2% festgesetzt.

Natrium nitricum, Natriumnitrat s. S. 652.

Natrium salicylicum, Salicylsaures Natrium (S. 654). Weisse, krystallinische Schüppchen, oder weisses Pulver von süsssalzigem Geschmack, in 0·9 Theilen Wasser, wie in 6 Theilen Weingeist löslich. Erhitzt, gibt das Salz einen kohlehaltigen, mit Säuren aufbrausenden, die Flamme gelb färbenden Rückstand. Die nicht zu sehr verdünnte wässrige Lösung scheidet auf Zusatz von Salzsäure weisse, in Aether leicht lösliche Krystalle ab; sie wird durch Eisenchloridlösung selbst in starker Verdünnung (1:1000) blauviolett gefärbt. Die conc. wässrige Lösung des Salzes sei farblos, nach einigem Stehen höchstens schwach röthlich sich färbend, und reagire schwach sauer. — Von Schwefelsäure muss das Salz ohne Aufbrausen und ohne Färbung aufgenommen werden (Carbonate!). — Die wässrige Lösung (1 = 20) darf durch Schwefelwasserstoffwasser (Metalle!) oder Baryumnitratlösung (Sulfate!) nicht verädert werden. — 2 Theile obiger Lösung, mit 3 Theilen Weingeist ver-

setzt und mit Salpetersäure angesäuert, dürfen auf Zusatz von Silbernitratlösung nicht verändert werden (Chloride!).

Natrium sulfuricum, Natriumsulfat s. S. 653.

Oleum Crotonis, Crotonöl. Dickflüssiges fettes Oel von braungelber Farbe und unangenehmem, eigenthümlichem Geruch, angefeuchtetes blaues Lackmuspapier röthend. Specifisches Gewicht 0·94—0·96. In 2 Theilen absol. Alkohol löslich. 2 Theile Crotonöl, mit 1 Theil rauchender Salpetersäure und 1 Theil Wasser kräftig geschüttelt, dürfen nach 1—2 Tagen weder ganz, noch theilweise erstarren.

Oleum Ricini, Ricinusöl. Blassgelbliches, fadenziehendes Oel von 0·95 bis 0·97 specifischem Gewicht; bei 0° durch Abscheidung krystallinischer Flocken sich trübend, in grösserer Kälte butterartig. Von eigenthümlichem Geschmack und Geruch; in dünner Schicht langsam eintrocknend. Mit Essigsäure, wie mit absolutem Alkohol in jedem Verhältnis, sowie mit 1—3 Theilen Weingeist mischbar. Schüttelt man 3 *ccm* Ricinusöl mit 3 *ccm* Schwefelkohlenstoff und 1 *ccm* Schwefelsäure einige Minuten, so darf sich das Gemenge nicht schwarzbraun färben (dies würde auf fremde Fette deuten).

Opium. Laudanum. Braune, innen gleichmässige Masse, anfangs weich, völlig lufttrocken aber spröde; von charakteristischem Geruch und scharf bitterem, brennendem Geschmack. Verfälschungen des Opium kommen vor mit Sand, kleinen Steinen, Thon, Gyps, Kalkerde, Bleiglätte, Bolus, Stärke, Gummi, Mehl, Salep, Harz, Wachs, Lakritzen etc.

2 *g* gepulvertes Opium werden zu 25 *ccm* siedenden Wasser gegeben, unter Umrühren mehrmals aufgekocht, und schliesslich erkalten gelassen. Die über dem abgesetzten Opium befindliche trübe Flüssigkeit darf nicht dickschleimig, gelatinös oder starr sein (Stärke, Mehl, Salep, Gummi, Traganth). Verdünnt man obige Flüssigkeit mit dem vierfachen Volumen Wasser, so darf nur hellgelbe durchsichtige Färbung eintreten (braune oder dunkle Färbung deutet auf Lakritzen, Chelidonium- oder Glauciumextract). Das Filtrat reagirt sauer, anderenfalls basische Substanzen (Kalkerde, Kreide, Bleioxyd, kalkhaltiger Thon) beigemengt sind. Vermischt man 40 *ccm* obigen Filtrates nach dem Eindampfen auf 4 *ccm* mit 10 *cm* 90% Weingeist, so darf weder bald, noch später eine deutliche Fällung entstehen (Gummi, Dextrin, Salze). Vermischt man einen anderen Theil obiger Lösung mit Kaliumferrocyanid, so soll weder Färbung, noch Fällung entstehen (Metallsalze). Die Asche des Opium darf höchstens 6% betragen. — 100 Theile Opium müssen mindestens 10 Theile Morphin ergeben. Das aus dem Opium gewonnene Morphin muss beim Schütteln mit 100 Theilen Kalkwasser nach einigen Stunden in eine Lösung von gelblicher Farbe übergehen, welche durch allmähligen Zusatz von Chlorwasser dauernd braunroth, durch Eisenchlorid blau oder grün gefärbt wird.

Paraldehydum, Paraldehyd (S. 689). Klare, farblose, neutrale oder nur ganz schwach sauer reagirende Flüssigkeit von eigenthümlich ätherischem Geruch und brennend kühlem Geschmacke. Spec. Gew. 0·998. Erstarrt, stark abgekühlt, zu einer krystallinischen Masse, die bei 10·5° schmilzt. Siedepunkt 123—125° (durch Aldehyd oder Alkohol erniedrigt). Paraldehyd löst sich in 8·5 Theilen Wasser zu einer Flüssigkeit, die sich beim Erwärmen trübt. Mit Weingeist und Aether in jedem Verhältnisse mischbar. — Paraldehyd, im Wasserbade erhitzt, sei völlig flüchtig, ohne einen unangenehmen Geruch zu hinterlassen (Amyl, Valeraldehyd). Die wässrige Lösung 1 : 10 sei und bleibe klar, sie werde, nach Ansäuern mit Salpetersäure, weder durch Silbernitrat (Salzsäure) noch Baryumnitrat (Schwefelsäure) verändert.

Phenacetinum, Paraacetphenetidin, Phenacetin (S. 220). Farblose, glänzende Krystallblättchen, ohne Geruch und Geschmack; bei 135° schmelzend; in 1400 Theilen kaltem, in 70 Theilen siedendem Wasser, wie

in circa 16 Theilen Weingeist sich lösend, neutral reagirend. Kocht man 0·1 Phenacetin mit 1 *ccm* Salzsäure 1 Min. lang, verdünnt mit 10 *ccm* Wasser und filtrirt nach dem Erkalten, so nimmt die Flüssigkeit, auf Zusatz von 3 Tropfen Chromsäurelösung allmählig eine rubinrothe Färbung an. — 0·1 *g* Phenacetin, in 10 *ccm* heissem Wasser gelöst, gebe nach dem Erkalten ein Filtrat, welches durch Bromwasser, bis zur Gelbfärbung zugesetzt, nicht getrübt werden darf (andernfalls Acetanilid vorhanden wäre). Phenacetin soll, erhitzt, keinen Rückstand hinterlassen. — In Schwefelsäure löse es sich ohne Färbung auf.

Physostigminum salicylicum, salicylsaures Physostigmin. Farblose oder schwachgelbliche, glänzende Krystalle, in 150 Theilen Wasser, wie in 12 Theilen Weingeist löslich, neutral reagirend. Schmelzpunkt circa 179°. Die wässrige Lösung färbt sich binnen wenigen Stunden röthlich. Die wässrige Physostigminlösung gibt mit Eisenchlorid violette Färbung, und wird durch Jodlösung getrübt. Die Lösung in Schwefelsäure ist zuerst farblos, später gelb gefärbt. In erwärmter Ammoniakflüssigkeit löst sich das kleinste Kryställchen des Salzes zu einer gelbroth gefärbten Flüssigkeit, welche beim Eindampfen im Wasserbade einen blauen oder blaugrauen, in Weingeist mit blauer Farbe sich lösenden Rückstand hinterlässt. Beim Uebersättigen mit Essigsäure wird diese weingeistige Lösung roth gefärbt und zeigt starke Fluorescenz. Obiger Verdampfungsrückstand löst sich in 1 Tropfen Schwefelsäure mit grüner Farbe, welche bei allmäliger Verdünnung mit Weingeist in Roth übergeht, jedoch von Neuem grün wird, wenn der Weingeist verdunstet. Bei Luftzutritt erhitzt, darf Physostigmin einen Rückstand nicht hinterlassen.

Pilocarpinum hydrochloricum, salzsaures Pilocarpin. Weisse, hygroskopische Krystalle von bitterem Geschmack, leicht in Wasser und Weingeist, wenig in Aether und Chloroform löslich; in Schwefelsäure ohne Färbung, in rauchender Salpetersäure mit schwach grünlicher Farbe sich auflösend. Schmelzpunkt 194—196°. — Die wässrige Lösung zeigt schwach saure Reaction; sie wird durch Jodlösung, Bromwasser, Sublimat, Silbernitrat reichlich gefällt, durch Ammoniak und Kaliumdichromat nicht getrübt; Natronlauge verursacht nur in concentrirteren Lösungen eine Trübung. Bei Luftzutritt erhitzt, darf Pilocarpin keinen Rückstand hinterlassen.

Pyrogallolum, Pyrogallussäure, Pyrogallol, Acidum pyrogallicum (S. 730). Sehr leichte, weisse, glänzende Blättchen oder Nadeln, von bitterem Geschmack, die sich in 1·7 Theilen Wasser zu einer klaren, farblosen und neutralen, an der Luft sich bräunenden und saure Reaction annehmenden Flüssigkeit, sowie in 1 Theil Weingeist und 1·2 Theilen Aether auflösen. Sie schmelzen bei 131° und sublimiren bei vorsichtigem Erhitzen ohne Rückstand. Schüttelt man Pyrogallol mit Kalkwasser, so färbt sich letzteres zunächst violett, alsbald tritt Braunfärbung und Schwärzung unter flockiger Trübung ein. Die frische wässrige Lösung des Pyrogallol wird durch frische Ferrosulfatlösung indigblau, durch Eisenchlorid braunroth gefärbt. Aus einer Lösung von Silbernitrat scheidet sie Silber aus.

Resorcinum, Resorcin (S. 727). Farblose oder schwach gefärbte Krystalle von schwachem Geruch und süsslich kratzendem Geschmack, in 1 Theil Wasser, 0,5 Theilen Weingeist, ebenso in Aether wie Glycerin leicht löslich, in Chloroform und Schwefelkohlenstoff schwer löslich; beim Erwärmen sich vollkommen verflüchtigend. Schmelzpunkt 110—111 (ganz reines Resorcin schmilzt bei 118°).

Die wässerige Lösung (1 = 20) wird durch Bleiessig gefällt. Erwärmt man vorsichtig 0·5 *g* Resorcin mit 0·1 *g* Weinsäure und 10 Tropfen Schwefelsäure, so erhält man eine dunkel carminrothe Flüssigkeit. Die wässerige Lösung (1:2) sei farblos, röthe blaues Lackmuspapier nur sehr schwach, und entwickle beim Erwärmen keinen Phenolgeruch.

Salolum, Salicylsäurephenyläther, Salol. Weisses krystallinisches Pulver von schwach aromatischem Geruch und Geschmack, bei circa 42° schmelzend, fast unlöslich in Wasser, löslich in 10 Theilen Weingeist und 0·3 Theilen Aether, wie in Chloroform. Beim Erhitzen verbrennt es vollständig, ohne Rückstand unter Entflammen. Die weingeistige Lösung gibt mit verdünnter Eisenchloridlösung violette Färbung. Werden 0·2—0·3 *g* Salol mit wenig Natronlauge unter Erwärmen gelöst, hierauf mit Salzsäure übersättigt, so scheidet sich Salicylsäure bei gleichzeitig auftretendem Phenolgeruch ab. — Salol darf blaues Lakmuspapier nicht röthen (Verunreinigung durch Salicylsäure etc). Mit 50 Theilen Wasser geschüttelt, muss es ein Filtrat liefern, das weder durch Eisenchlorid violett gefärbt (Carbolsäure, Salicylsäure), noch durch Baryumnitrat (Sulfate) oder Silbernitrat (Chloride) verändert werden darf. (Vergl. auch S. 719.)

Santoninum, Santonin s. S. 256.

Scopolaminum hydrobromicum, bromwasserstoffsaures Scopolamin (früher Hyoscinum hydrobromicum genannt). Ansehnliche, farblose, rhombische Krystalle. 100 Theile verlieren bei 100° etwa 12·5 Theile an Gewicht. In Wasser und Weingeist leicht löslich zu einer blaues Lackmuspapier schwach röthenden Flüssigkeit von bitterem, kratzendem Geschmack. In Aether und Chloroform nur wenig löslich. Die wässerige Lösung (1 = 60) wird durch Silbernitrat gelblich gefällt, durch Natronlauge weisslich getrübt, durch Ammoniak nicht verändert.

Erhitzt, verbrennt Scopolaminbromhydrat ohne Rückstand (Prüfung auf unorganische Salze). Das bei 100° getrocknete Salz schmilzt gegen 190°. — 0·01 Substanz mit 5 Tropfen rauchender Salpetersäure im Porzellanschälchen auf dem Wasserbade eingedampft, hinterlässt einen kaum gelblich gefärbten Rückstand (auffallende Färbungen würden fremde Alkaloïde anzeigen), welcher, nach dem Erkalten mit weingeistiger Kalilauge übergossen, eine violette Färbung annimmt.

Secale cornutum, Mutterkorn. Der Pilz Claviceps purpurea, von gerundet dreikantiger, oft gebogener Form, höchstens 40 *mm* lang und 6 *mm* dick, von derbem Gefüge. Seine dunkelvioletten oder schwarzen, am Grunde helleren, oft eingesunkenen Flächen sind gewöhnlich bis tief in das innen weisse oder röthliche Gewebe aufgerissen. Mutterkorn hat einen eigenthümlichen Geruch und faden Geschmack. Es soll, mit 10 Theilen Wasser übergossen, den ihm eigenthümlichen, weder ammoniakalischen, noch ranzigen Geruch entwickeln.

Strychninum nitricum, salpetersaures Strychnin s. S. 139.

Sulfonalum, Diäthylsulfondimethylmethan, Sulfonal. Farblose, geruchlose, geschmacklose, prismatische Krystalle, in der Wärme vollkommen flüchtig, mit 500 Theilen kaltem, 15 Theilen siedendem Wasser, mit 65 Theilen kaltem, 2 Theilen siedendem Weingeist, ebenso mit 135 Theilen Aether neutrale Lösungen gebend. Schmelzpunkt 125—126°. Wird 0·1 *g* Sulfonal mit gepulverter Holzkohle im Probirrohr erhitzt, so tritt der charakteristische Mercaptangeruch auf. Beim Lösen in siedendem Wasser darf sich kein Geruch entwickeln (Mercaptan oder Mercaptol!) Die nach dem Erkalten filtrirte wässerige Lösung darf weder durch Baryumnitrat (Sulfate) noch durch Silbernitratlösung (Chloride) verändert werden. Fügt man zu 10 *ccm* obigen Filtrates 1 Tropfen Kaliumpermanganatlösung, so darf nicht sofort Entfärbung eintreten (organische Verunreinigungen!).

Terpinum hydratum, Terpinhydrat. Glänzende, farblose, rhombische, beinahe geruchlose Krystalle, von schwach gewürzhaftem, bitterlichem Geschmack; beim Erhitzen in feinen Nadeln sublimirend, bei 116° schmelzend und Wasser verlierend, worauf der Schmelzpunkt auf 102° zurückgeht; auf Platinblech erhitzt, mit hellleuchtender Flamme ohne Rückstand verbrennend.

In circa 250 Theilen kaltem und 32 Theile siedendem Wasser, in über 10 Theilen kaltem und 2 Theile siedendem Weingeist, in über 100 Theile Aether, circa 200 Theilen Chloroform und 1 Theil Essigsäure löslich. Von Schwefelsäure wird es mit orangegelber Färbung aufgenommen. Die wässerige heisse Lösung entwickelt, auf Zusatz von Schwefelsäure, unter Trübung einen stark aromatischen Geruch.

Terpinhydrat darf keinen terpentinartigen Geruch an sich haben. Die heisse wässerige Lösung soll keine saure Reaction zeigen.

Theobrominum natrio-salicylicum, Diuretin. Weisses, geruchloses Pulver, von süsssalzigem, zugleich etwas laugenhaftem Geschmacke, in der Hälfte seines Gewichtes Wasser, besonders leicht beim Erwärmen, löslich. Die Lösung (1=5) ist farblos, bläut rothes Lackmuspapier und wird durch Eisenchloridlösung violett gefärbt. Aus derselben wird durch Salzsäure sowohl Salicylsäure, als auch nach einiger Zeit Theobromin als weisser Niederschlag gefällt. Durch Natronlauge, nicht aber durch Ammoniakflüssigkeit, findet wieder vollständige Lösung statt. Werden 10 *ccm* der durch Natronlauge wieder aufgehellten Flüssigkeit mit 10 *ccm* Chloroform ausgeschüttelt, so darf der Verdunstungsrückstand des letzteren auf 1 *g* Diuretin nicht mehr als 0·005 *g* betragen (beträgt der Rückstand mehr als $^1/_2{}^0/_0$, so würde dies eine Verunreinigung des Theobromins mit Coffeïn anzeigen).

Thymolum, Thymol. Ansehnliche, farblose, durchsichtige, nach Thymian riechende, aromatisch schmeckende Krystalle; bei 50—51° schmelzend, bei 228—230° siedend. In Wasser untersinkend; geschmolzenes Thymol schwimmt dagegen auf Wasser. Löslich in weniger als 1 Theil Weingeist, Aether, Chloroform, sowie in 2 Theilen Natronlauge und etwa 1100 Theilen Wasser. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. — In 4 Theilen Schwefelsäure löst sich Thymol in der Kälte mit gelblicher, beim gelinden Erwärmen mit schön rosenrother Farbe. Giesst man die Lösung in 10 Theile Wasser und lässt bei 30—40° mit einer überschüssigen Menge Bleiweiss unter wiederholtem Umschütteln stehen, so färbt sich das Filtrat, auf Zusatz einer geringen Menge Eisenchloridlösung, schön violett. Die Lösung eines Kryställchens Thymol in 1 *ccm* Essigsäure wird, auf Zusatz von 6 Tropfen Schwefelsäure und 1 Tropfen Salpetersäure, schön blaugrün gefärbt. Die wässerige Thymollösung wird durch Bromwasser milchig getrübt, aber nicht krystallinisch gefällt. — Die wässerige Lösung von Thymol (1:100) sei neutral und werde durch Eisenchlorid nicht violett gefärbt (dies würde auf Carbolsäure deuten). In offenem Schälchen auf dem Wasserbade erhitzt, soll Thymol vollständig flüchtig sein.

Veratrinum, Veratrin s. S. 142.

R. HEINZ und A. BRESTOWSKI.

Ptomaïne. Mit diesem Namen hat man eine Gruppe organischer Basen bezeichnet, welche bei der bakteriellen Zersetzung thierischer Eiweisskörper entstehen und zum Theil auf den Säugethierorganismus eine so heftige Giftwirkung äussern, wie sie sonst nur von den pflanzlichen Alkaloïden bekannt ist.

Die Giftigkeit von Extracten von Leichentheilen wurde zuerst von Gaspard und Stick 1822 beobachtet. 1856 zeigte Panum in einer Reihe von Untersuchungen, deren Resultate bald darauf mannigfache Bestätigung erfuhren, dass in faulenden Massen ein äusserst heftig wirkendes Gift, das schon in sehr geringer Menge einen Hund zu tödten vermag, enthalten sei. 1866 erhielten Dupré und Bence Jones aus verschiedenen Organen von Menschen und Thieren durch Behandeln mit sehr verdünnter Schwefelsäure eine in ähnlicher Weise wie das Chinin fluorescirende Substanz, welche aus der mit Aetznatron neutralisirten Flüssigkeit durch Aether aufgenommen werden konnte. Dieser Körper gab Niederschläge mit Jod, Quecksilberjodidjod-

kalium, Phosphormolybdänsäure, Platin- und Goldchlorid. BERGMANN und SCHMIEDEBERG isolirten aus gefaulter Hefe einen stickstoffhaltigen, mit Schwefelsäure ein krystallisirbares Salz gebenden Körper, den sie Sepsin nannten. Ein Jahr darauf fanden ZÜLZER und SONNENSCHEIN in faulem Fleisch einen stickstoffhaltigen, krystallisirbaren Körper, der sich in seiner giftigen Wirkung auf den Säugethierorganismus ähnlich verhielt wie das Atropin. Im Jahre 1870 isolirte GAUTIER aus gefaultem Fibrin mehrere flüchtige und feste Basen in Form ihrer salzsauren oder Platinchloriddoppelsalze. Im selben Jahre machte FRANCESCO SELMI bei Gelegenheit einer gerichtlich-medicinischen Untersuchung die Entdeckung, dass aus dem Verdauungstractus eines infolge muthmasslicher Vergiftung Gestorbenen nach dem Verfahren von STAS-OTTO eine Base erhalten werden konnte, die in ihren Eigenschaften mit keinem bis dahin bekannten pflanzlichen Alkaloïd völlig übereinstimmte. In den folgenden Jahren bestätigte er durch weitere Untersuchungen an exhumirten Leichen seine Vermuthung, dass durch Verwesung derselben in chemischer wie in toxischer Hinsicht den Pflanzenalkaloïden ähnliche Körper gebildet würden. Er nannte sie nach πτῶμα, der Leichnam, Ptomaïne. SELMI gebührt demnach das Verdienst den Zusammenhang der cadaverösen Zersetzung mit der Bildung giftiger Alkaloïde in ihrer ganzen Tragweite erkannt und studirt zu haben. Dagegen hat er kein einziges, wohl definirtes chemisches Individuum dargestellt. Zu gleicher Zeit mit SELMI machten sowohl RÖRSCH und FASSBENDER als auch SCHWANERT bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen die Entdeckung von Basen, welche nach dem STAS-OTTO'schen Verfahren aus Leichentheilen isolirt werden konnten und in mancher Beziehung mit bekannten, pflanzlichen Alkaloïden sehr ähnlich, aber mit ihnen nicht identisch waren. Aehnliche Beobachtungen wurden von L. LIEBERMANN, BROUARDEL und BOUTMY, sowie MORIGGIA und BATTISTINI gemacht. Das erste, in chemischer Hinsicht wohl charakterisirte Ptomaïn wurde von NENCKI 1876 gefunden. Es ist dies eine bei Fäulnis von Leim entstehende und mit dem Collidin $C_8H_{11}N$ isomere Base. Später hat ganz besonders L. BRIEGER sich um den Ausbau dieses Gebietes der physiologischen Chemie verdient gemacht.

Allgemeine Darstellungsweise der Ptomaïne.

1. Verfahren von BRIEGER. Dasselbe beruht auf der Unlöslichkeit der Quecksilberchloriddoppelsalze der Ptomaïne in kaltem Wasser und Alkohol. Um die Ptomaïne von dem grössten Theile der übrigen Bestandtheile der gefaulten Massen zu trennen, werden diese mit schwach angesäuertem Wasser ausgekocht. Das die Ptomaïne enthaltende Filtrat wird zum Sirup eingedampft und dieser mit absolutem Alkohol extrahirt. Diese alkoholische Lösung der salzsauren Ptomaïne kann eventuell zur weiteren Reinigung mit Bleiacetat gefällt werden. Im Filtrat werden dann die Ptomaïnsalze, nach Entfernung des überschüssigen Bleies durch Schwefelwasserstoff, durch alkoholische Sublimatlösung gefällt. Der Niederschlag wird mit Wasser ausgekocht, wodurch nur die Ptomaïnquecksilberdoppelsalze gelöst werden, während die Verunreinigungen zurückbleiben. Das Filtrat wird vom Quecksilber durch Schwefelwasserstoff befreit und die Lösung nach genauem Neutralisiren zur Trockne verdampft, dem Rückstand kann man die Ptomaïne durch absoluten Alkohol entziehen. Zur weiteren Reinigung schliesslich kann man die Ptomaïne in ihre unlösliche Phosphormolybdänsäureverbindung überführen und diese dann mit Bleiacetat zerlegen. Die Trennung der einzelnen Basen kann durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Goldchlorid- oder Platinchloriddoppelsalze bewerkstelligt werden. Auch ihre Pikrinsäureverbindung eignet sich gelegentlich dazu.

2. Methode von BAUMANN und von UDRÁNSZKY. Sie beruht auf der Ueberführung der Ptomaïne in ihre Dibenzoylverbindung. Zu dem Zwecke wird die betreffende Flüssigkeit (Harn) mit 10procentiger Natronlauge und

Benzoylchlorid, bis der Geruch desselben verschwunden ist, geschüttelt. Ein Theil der Dibenzoylverbindungen scheidet sich dabei aus und kann durch öfteres Auflösen in Weingeist und Ausfällen durch starkes Verdünnen mit Wasser weiter gereinigt werden. Der in Lösung gebliebene Theil kann aus dem mit Schwefelsäure angesäuerten Filtrat mit Aether ausgeschüttelt werden. Die ätherische Lösung wird verdunstet, mit Natronlauge alkalisch gemacht und zur Krystallisation stehen gelassen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit Wasser gewaschen und dann zur weiteren Reinigung wie oben in Weingeist gelöst und daraus mit viel Wasser wieder gefällt.

3. Methode von Gautier. Die Fäulnissflüssigkeit wird zur Entfernung von Phenol, Indol und flüchtigen Fettsäuren mit Oxalsäure angesäuert und destillirt. Darauf wird die rückständige Flüssigkeit mit Kalk alkalisch gemacht, und das vom ausgeschiedenen oxalsauren Kalk abgeschiedene Filtrat im Vacuum bis zur Trockne destillirt. Das Destillat wird in Schwefelsäure aufgefangen, dann neutralisirt und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit starkem Alkohol extrahirt, der die Ptomaïne aufnimmt. Diese alkoholische Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit Natronlauge versetzt und mit Aether, Chloroform und Petroläther zur Gewinnung der Basen ausgezogen. Auch aus dem Rückstand der im Vacuum destillirten Flüssigkeit können die nicht flüchtigen Ptomaïne mit Aether extrahirt werden.

4. Griffiths Methode zur Isolirung der Ptomaïne aus Harn. Derselbe wird mit Soda alkalisch gemacht und mit dem halben Volumen Aether ausgeschüttelt. Darauf wird filtrirt und die ätherische Lösung mit einer Lösung von Weinsäure geschüttelt. Es bilden sich lösliche, weinsaure Ptomaïne. Darauf wird der Aether verdunstet, die wässerige Lösung mit Soda alkalisch gemacht und wieder mit Aether geschüttelt. Darauf wird derselbe verdunstet und die Ptomaïne als Rückstand erhalten.

Allgemeine Eigenschaften der Ptomaïne.

Die thierischen Alkaloïde gehören alle oder doch sicher die meisten der Fettreihe an, während die pflanzlichen grossentheils zum Pyridin in naher Beziehung stehen. Sie sind theils flüssig, theils fest. Sie lösen sich meist in Alkohol. Mit Goldchlorid und Platinchlorid bilden sie meist charakteristische Doppelsalze. Von Phosphormolybdänsäure, Pikrinsäure, Gerbsäure und Sublimat werden sie aus ihren wässerigen Lösungen gefällt. Eine allgemeine Reaction, durch die sich thierische und pflanzliche Alkaloïde von einander unterscheiden, gibt es nicht.

Beschreibung der wichtigsten bekannten thierischen Alkaloïde.

Der Name Ptomaïne war ursprünglich von Selmi für die bei der Leichenverwesung entstehenden, giftigen Basen, welche als Spaltungsproducte der Eiweisskörper betrachtet wurden, angewandt.

Später zeigten namentlich die Untersuchungen von Brieger, dass viele aus Fäulnisgemischen oder Leichentheilen isolirbare organische Basen gar keine Giftwirkungen besassen. Brieger bezeichnete deshalb im Gegensatz zu diesen die durch bakterielle Zersetzung gebildeten giftigen Alkaloïde als Toxine. — Andererseits wurden unter denselben Bedingungen giftige Basen aufgefunden, welche sicherlich nicht Spaltungsproducte von Proteïnsubstanzen sind, sondern in genetischem Zusammenhang mit dem Cholin, $OH—CH_2—CH_2—N(CH_3)_3—OH$ = Trimethyloxyäthyl-ammonium-hydroxyd, einem Bestandtheil der Lecithine stehen. Es sind dies Neurin und eine mit dem pflanzlichen Muscarin identische Base.

1. **Neurin**, $C_2H_3N(CH_3)_3OH$, Trimethylvinyl-ammoniumhydroxyd, ist zuerst von Liebreich als Spaltungsproduct des Protagons, später von Brieger aus acht Tage lang gefaultem Fleisch erhalten worden. Aus Cholin konnte

es durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und nachheriger Zersetzung der gebildeten Jodverbindung mittelst feuchten Silberoxyds dargestellt werden. Es ist in Wasser leicht löslich. Das Chlorid krystallisirt in zerfliesslichen Nadeln, das Platindoppelsalz in fünfseitigen, gelben Tafeln. In toxischer Hinsicht zeigt es dem Curare ähnliche Wirkungen.

2. **Muscarin**, $C_5H_{15}NO_3$, zuerst von SCHMIEDEBERG und KOPPE aus dem Fliegenpilz, später von SCHMIEDEBERG und HARNACK durch Oxydation von Cholin mittelst Salpetersäure erhalten. Das schwerlösliche Platindoppelsalz krystallisirt in Oktaëdern. BRIEGER erhielt die Base aus fünf Tage im Sommer gefaultem Dorsch.

3. Als Zersetzungsproduct des Lecithins respective des Cholins findet sich in faulen Flüssigkeiten auch das **Trimethylamin**. Von anderen Monaminen sind als Producte der Fäulnis gefunden worden: Methylamin, Dimethylamin, Aethylamin, Diäthylamin, Triäthylamin, Butylamin, Propylamin und Isoamylamin. Sie entstehen alle zu Anfang der Fäulnis und sind sämmtlich ungiftig. Im weiteren Verlauf derselben werden eine Reihe von Diaminen gebildet, welche ebenfalls physiologisch indifferent sind, Tetramethylendiamin, Pentamethylendiamin, Hexamethylendiamin, Neuridin und Saprin. (Vergl. Art. *Amine* S. 194.)

4. **Tetramethylendiamin oder Putrescin**, $(CH_2)_4(NH_2)_2$, zuerst von BRIEGER als Fäulnisproduct, dann von BAUMANN und v. UDRÁNSZKY aus dem Harn und den Fäces bei Cystinurie erhalten. Es ist synthetisch in verschiedener Weise dargestellt. Es hat einen eigenthümlichen, an Sperma erinnernden Geruch, schmilzt bei 24° und siedet bei 158—160°. Sein Platindoppelsalz ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt in zarten Prismen. Seine Dibenzoylverbindung bildet lange Nadeln, die in Alkohol löslich, in Aether und Wasser unlöslich sind und bei 175—176° schmelzen.

5. **Pentamethylendiamin, Cadaverin**, $(CH_2)_5 . (NH_2)_2$. Es ist sowohl in Fäulnislösungen von BRIEGER wie im Harn und den Fäces bei Cystinurie von BAUMANN und v. UDRÁNSZKY aufgefunden worden. Es ist ein dem Putrescin ähnlich riechender Sirup, der bei 178—179° siedet, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich ist. Seine Dibenzoylverbindung ist in Alkohol leicht, in Wasser gar nicht löslich und schmilzt bei 130°. Durch trockene Destillation seiner salzsauren Verbindung wird Piperidin $C_5H_{11}N$ erhalten. Das Chlorid ist leicht zerfliesslich und bildet in alkoholischer Lösung mit Platinchlorid einen krystallinischen Niederschlag.

6. **Hexamethylendiamin**, $(CH_2)_6(NH_2)_2$, ist von GARCIA aus gefaultem Pferdefleisch in seiner bei 125° schmelzenden Dibenzoylverbindung erhalten worden.

7. **Neuridin**. Eine dem Pentamethylendiamin isomere Base, die von BRIEGER sowohl aus frischen Organen wie aus gefaulten Massen dargestellt worden ist. Die freie Base stellt eine unangenehm riechende, gelatinöse Substanz dar, die in Wasser leicht, in Alkohol schwer, in Aether gar nicht löslich ist. Das Chlorhydrat dieser Base gibt in seiner wässerigen Lösung mit Goldchlorid, Phosphormolydänsäure und Pikrinsäure krystallinische Fällungen. Das Pikrinsäuresalz krystallisirt in gelben Nadeln.

8. **Saprin**, ist mit dem Cadaverin (Pentamethylendiamin) isomer und von BRIEGER ebenfalls in menschlichen Cadavern aufgefunden worden. Seine Chlorhydratverbindung und seine Platinchloriddoppelsalze sind sowohl in Bezug ihrer Löslichkeit wie ihrer Krystallform von den gleichen Salzen des Cadaverins unterschieden.

9. **Mydaleïn**, ein sehr giftiges Diamin, dessen Platindoppelsalz C = 10·83, H = 3·23, Pt = 38·74% enthält, wurde von BRIEGER aus drei Wochen lang gefaulten, menschlichen Organen gewonnen.

10. **Methylguanidin**, $C_2H_7N_3$, von BRIEGER aus faulem Pferdefleisch und aus Culturen des Commabacillus, von HOFFA aus Kaninchen dargestellt, die mit

Septikaemiebacillen vergiftet waren. Es ist synthetisch in verschiedener Weise dargestellt worden. Es bildet ein Platindoppelsalz, das in monoklinen Prismen krystallisirt und in Wasser ziemlich löslich ist. Das pikrinsaure Salz ist in Wasser schwer löslich. Es steht mit dem Kreatin und Kreatinin in naher Beziehung, aus denen es schon früher durch Oxydation gewonnen war. Es ist sehr giftig.

11. **Parvolin**, $C_9H_{13}N$, aus gefaultem Fleisch von Pferden und Makrelen dargestellt. Die freie Base ist eine ölige, gelbe, nach Hagedornblüthen riechende Flüssigkeit, die etwas unter 200° siedet, in Wasser leicht, noch leichter in Alkohol, Aether und Chloroform löslich ist, und beim Stehen an der Luft sich bräunt, indem sie allmälich verharzt. Ihr Goldchloriddoppelsalz ist ziemlich löslich, weniger das Platinchloridsalz, das fleischrothe Krystalle bildet.

12. **Hydrocollidin**, $C_8H_{13}N$, aus gefaultem Pferde-, Rindfleisch und Makrelen gewonnen. Es scheint ein ziemlich constantes und in reichlicher Menge gebildetes Fäulnisproduct zu sein. Es ist eine farblose, nach Fliederblüthen riechende Flüssigkeit, welche an der Luft allmählich verharzt und klebrig wird. Sie siedet, ohne sich zu zersetzen, bei 210°. Die salzsaure Verbindung krystallisirt in feinen Nadeln, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Auch das Goldchloridsalz ist ziemlich löslich, weniger die Platinchloridverbindung, die röthlichgelbe Krystalle bildet.

13. Eine mit den **Collidin** $C_8H_{11}N_5$ isomere Base, welche Nencki bei der Pankreasfäulnis des Leimes erhielt. Sie ist eine ölige Flüssigkeit, die an der Luft allmählich zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Ihr Platindoppelsalz ist schwer löslich.

14. $C_{10}H_{13}N$, eine flüssige, nach Pyridin riechende, aus gefaultem Ochsenfibrin erhaltene Base, die bei 200° siedet.

15. $C_2H_8N_2$, isomer mit Aethylendiamin, von Brieger aus gefaultem Dorsch erhalten.

16. **Gadinin**, $C_7H_{17}NO_2$, ebenfalls von Brieger aus gefaultem Dorsch und Leim erhalten. Es gibt ebenso wie das vorige ein leicht lösliches Chlorhydrat und schwer lösliches Platinchloriddoppelsalz.

17. **Mydatoxin**, $C_6H_{13}NO_2$, aus menschlichen Leichen und gefaultem Pferdefleisch erhalten, ist ein in Alkohol und Aether unlöslicher Sirup.

18. **Mydin**, $C_8H_{11}NO$, ebenfalls aus menschlichen Leichen und gefaultem Pferdefleisch erhalten. Gibt ein leicht lösliches Platindoppelsalz.

19. **Mytilotoxin**, $C_6H_{15}NO_2$, wurde aus giftigen Miesmuscheln dargestellt.

20. Von Gautier und Morgues sind aus Leberthran die Basen, $C_7H_{11}N$; $C_{19}H_{27}N_3$, **Morrhuin**; und $C_{25}H_{32}N_4$, **Asellin**, isolirt worden. Die ersten beiden sind ölige Flüssigkeiten, die letzte eine amorphe Substanz. Sie sind alle drei in Wasser schwer, die letzten beiden in Alkohol und Aether leicht löslich. Sie geben Platinchloriddoppelsalze von verschiedener Löslichkeit.

Von Toxinen, welche aus Bakterienculturen isolirt werden konnten, seien folgende erwähnt:

21. **Tetanotoxin**, $C_5H_{11}N$, aus Culturen von Tetanusbacillen erhalten. Es ist eine die Senföl- und Isonitrilreaction gebende Flüssigkeit, die bei 100° siedet und leicht lösliche Chlorhydrat- und Goldchloridsalze, sowie ein schwer lösliches Platinchloridsalz gibt.

22. **Tetanin**, $C_{19}H_{30}N_2O_4$, ebenfalls von Brieger aus Culturen von Tetanusbacillen erhalten und ferner aus dem amputirten Arm eines an Tetanus erkrankten Menschen und mehrere Monate alten menschlichen Leichen dargestellt. Es ist ein gelber Sirup und bildet mit Platinchlorid ein in Wasser schwer lösliches, in gelben Blättchen krystallisirendes Doppelsalz.

23. **Typhotoxin**, $C_7H_{17}NO_2$, von Brieger aus Reinculturen vou Typhusbacillen erhalten.

24. **Anthracin**, $C_3H_6N_2$, von HOFFA aus Kaninchen dargestellt, die mit Milzbrandbacillen vergiftet worden waren.

Von GRIFFITHS sind aus dem Urin von Patienten, die mit Infectionskrankheiten behaftet waren, verschiedene Basen dargestellt worden, deren Beziehung zu den betreffenden Krankheitsprocessen allerdings noch unklar ist.

25. $C_5H_{19}NO_2$, aus dem Harn Keuchhustenkranker, in weissen Krystallen.

26. $C_{14}H_{17}N_2O_6$, aus dem Urin Diphtheriekranker, ebenfalls in weissen Krystallen.

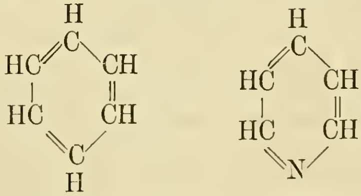
27. $C_{15}H_{10}N_2O_6$, aus dem Urin von Rotzkranken. Eine weisse Krystallmasse.

28. $C_{20}H_{26}N_2O_3$, aus dem Urin Pneumoniekranker. Bildet wasserlösliche, mikroskopische Nadeln und dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts.

29. $C_3H_5N_3O$, aus dem Urin von Masernkranken.

Ausser den oben erwähnten Basen finden sich in Bakterienculturen äusserst giftig wirkende Körper, welche nicht basischer Natur sind, sondern den Proteïnsubstanzen zuzurechnen sind. Man hat sie deshalb als Toxalbumine bezeichnet. Solche Toxalbumine sind dargestellt worden aus Culturen von Diphtherie-, Typhus-, Tetanus-, Cholera- und Anthraxbacillen. Sie gehören theils in die Gruppe der Globuline, theils in die der Albumosen. Derartige giftige Proteïnsubstanzen finden sich nicht nur als Producte bakterieller Zersetzung, sondern auch sonst im Thier- und Pflanzenreiche. Solche Toxalbumine sind z. B. die Schlangengifte. E. VAHLEN.

Pyridin und Derivate. Das Pyridin, C_5H_5N, ist ein basischer Körper, welcher ein besonderes Interesse beansprucht, da er als Stammsubstanz vieler Alkaloïde erkannt worden ist. Das Pyridin ist in seinem Gesammtverhalten den Benzolverbindungen sehr ähnlich, und zeigt namentlich gleich letzteren eine grosse Beständigkeit gegen Oxydationsmittel. Indem in ihm der Wasserstoff durch Alkyle ersetzt wird, entstehen die Pyridinbasen wie $C_5H_4(CH_3)N$ und $C_5H_3(CH_3)_2N$, aus welchen durch Oxydation Säuren entstehen. Aus letzteren wird durch Abspaltung der Carboxyle das Pyridin regenerirt. Dieses den Benzolkörpern analoge Verhalten findet in der Constitution des Pyridins seine Erklärung. Es enthält eine aus 5 C-Atomen und einem N-Atom bestehende 6-gliederige Kette, die dem Benzolring sehr ähnlich ist. Das Pyridin kann daher als ein Benzol aufgefasst werden, in welchem eine CH-Gruppe durch ein N-Atom ersetzt ist.



Benzol Pyridin.

Diese zuerst von KÖRNER aufgestellte Constitutionsformel wird durch die synthetische Bildungsweise des Pyridins und seiner Derivate bestätigt.

Die **Pyridinbasen** entstehen bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger Kohlenstoffverbindungen und finden sich zugleich mit den Chinolinbasen im Steinkohlentheeröl und namentlich im Knochenöl. Ferner entstehen die Pyridine, neben Chinolinen, durch Destillation verschiedener Alkaloïde mit Kali.

Die Pyridinbasen sind farblose Flüssigkeiten von eigenthümlichem Geruch. Das Pyridin mischt sich mit Wasser; die Löslichkeit der höheren Glieder nimmt rasch ab. Durch Kochen mit Salpetersäure oder Chromsäuremischung

werden sie nur schwer angegriffen, wodurch sie leicht von den isomeren Anilinen unterschieden werden können.

Pyridin, C_5H_5N, bildet sich bei der trockenen Destillation vieler stickstoffhaltiger organischer Substanzen und ist daher im Steinkohlentheer und im DIPPEL'schen Thieröl, ferner in den Destillationsproducten gewisser bituminöser Schieferarten und des Torfes enthalten. Auch im Tabakrauche ist es nachgewiesen, endlich von H. OST im käuflichen Ammoniak aufgefunden worden.

Die synthetische Darstellung des Pyridins hat bisher zu praktisch verwerthbaren Resultaten noch nicht geführt, es wurden stets nur geringe Mengen dieses Körpers erhalten. — CHAPMANN und SMITH bekamen es bei der Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Amylnitrat, PERKIN erhielt es neben anderen Producten bei der Reduction einer alkoholischen Lösung von Azoamidonaphthalin mit Zinn und Salzsäure, RAMSAY durch Vereinigung von Cyanwasserstoff mit Acetylen. KÖNIGS gewann geringe Mengen durch Ueberleiten von Aethylallyldiamin über rothglühendes Bleioxyd. In grösseren Quantitäten kann es durch Destillation der Kalksalze der Pyridincarbonsäuren erhalten werden, deren Gewinnung vom Chinolin aus möglich ist.

Die Gewinnung des Pyridins erfolgt gegenwärtig ausschliesslich durch Abscheidung desselben aus den Destillationsproducten stickstoffhaltiger organischer Substanzen, wobei in Betracht zu ziehen sind die Destillationsproducte von Steinkohlen, Braunkohlen, bituminösem Schiefer, Torf, besonders aber von Knochen.

Kleinere Mengen des reinen Pyridins werden zweckmässig durch Destillation von pyridinmonocarbonsaurem (nicotinsaurem) Calcium mit Calciumhydroxyd dargestellt (LAIBLIN):

$$\begin{matrix} C_5H_4N \\ C_5H_4N \end{matrix}\left|\begin{matrix} COO \\ COO \end{matrix}\right> Ca + Ca\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\left|\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right. = 2CaCO_3 + 2C_5H_5N$$

Nicotinsaures Calcium.

In reinem Zustande ist das Pyridin eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, brenzlichem Geruch und scharfem Geschmack. Sein specifisches Gewicht ist bei 15° C = 0·980; sein Siedepunkt liegt bei 117°. Mit Wasser ist es in jedem Verhältnisse leicht mischbar, die wässerige Lösung zeigt vorübergehend stark alkalische Reaction. Reines Pyridin ist ziemlich erheblich hygroskopisch, es zieht schon aus der Luft Feuchtigkeit an, wodurch sein specifisches Gewicht ein wenig steigt, der Siedepunkt aber erheblich erniedrigt wird. Der basische Charakter des Pyridins zeigt sich unter anderem darin, dass es in den Lösungen der Metallsalze, nicht aber in Bleiacetat- und Magnesiumsulfatlösung Niederschläge hervorbringt.

Seinem chemischen Charakter nach ist das Pyridin eine Base und zwar, wie durch das Vorhandensein der $\equiv$N-Gruppe angedeutet wird, eine tertiäre Base. Der basische Charakter der Verbindung zeigt sich schon darin, dass ihre wässerige Lösung alkalisch reagirt. Mit Säuren, denen gegenüber es die Rolle einer einsäurigen Base spielt, vereinigt es sich zu gut krystallisirenden Salzen, von denen

Pyridinnitrat, $C_5H_5N.HNO_3$, lange, farblose Nadeln bildet, leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol; beim vorsichtigen Erhitzen unzersetzt sublimirbar;

Pyridinsulfat, $(C_5H_5N)_2.SO_4H_2$, krystallinisch, in jedem Verhältnis in Wasser und in Alkohol löslich, zum innerlichen Arzneigebrauch verwendbar.

Von den, dem Pyridin und den Pyridinbasen sehr ähnlichen Anilinbasen unterscheiden sich die ersteren dadurch, dass sie durch Oxydationsmittel, z. B. Salpetersäure, Chromsäure, so gut wie gar nicht verändert werden. Die Homologen des Pyridins dagegen verhalten sich bei der Oxydation wie Homologe des Benzols, d. h. jede vom Methan derivirende Seitenkette wird, welche

Constitution sie auch haben möge, stets in die Carboxylgruppe verwandelt; es entsteht aus:

$$\underset{\text{Picolin}}{C_5H_4N.CH_3} = \underset{\text{Nicotinsäure}}{C_5H_4NCOOH}$$

$$\underset{\text{Lutidin}}{C_5H_3N{<}^{CH_3}_{CH_3}} = \underset{\text{Pyridindicarbonsäure.}}{C_5H_3N{<}^{COOH}_{COOH}}$$

Wie alle tertiären Basen vereinigt sich auch das Pyridin sehr leicht mit (1 Molekül) Alkyljodiden zu dem Ammoniumjodid entsprechenden Verbindungen,

$$\underset{\text{Pyridin}}{C_5H_5N} + \underset{\text{Methyljodid}}{CH_3J} = \underset{\text{Pyridin-Methylammoniumjodid}}{C_5H_5N.CH_3J}$$

aus welchen beim Erhitzen mit festem Kalihydrat flüchtige, ausserordentlich heftig riechende Basen entstehen.

Von ganz hervorragendem Interesse ist das Pyridin in theoretisch chemischer Beziehung, insofern es als die Muttersubstanz einer Reihe von wichtigen Verbindungen, speciell der Alkaloïde, angesehen werden muss.

Homologe Pyridine.

Methylpyridine, Picoline, $C_5H_4N(CH_3)$, sind im Theeröl und im Steinkohlentheeröl enthalten. Es sind unangenehm durchdringend riechende, dem Pyridin sehr ähnliche Flüssigkeiten, welche durch Oxydation in Pyridincarbonsäuren übergehen.

Lutidine, Dymethylpyridine, $C_5H_3N(CH_3)_2$ und Collidine $C_5H_2N(CH_3)_3$, sind ebenfalls im Knochen- und Theeröl enthalten.

Hydroderivate des Pyridins.

Die Pyridine sind befähigt ähnliche Wasserstoffadditionsproducte zu bilden wie die Benzole. Dieselben entstehen bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure oder von Natrium in alkoholischer Lösung, wobei direct die Hexahydroverbindungen gebildet werden. Der Theorie nach können Hexa-, Tetra- und Dihydropyridine existiren. Erstere nennt man allgemein Piperidine. Unter diesen Hydropyridinen sind einige natürlich vorkommende Alkaloïde von besonderem Interesse.

Piperidin, Hexahydropyridin, $C_5H_{11}N$, findet sich an Piperinsäure gebunden als Piperin im Pfeffer. Künstlich entsteht es durch Reduction von Pyridin mittelst Natrium in alkoholischer Lösung.

Das Piperidin ist eine in Wasser und Alkohol leicht lösliche Flüssigkeit von pfefferartigem Geruch, die bei 106° siedet. Es ist stark alkalisch und gibt mit Säuren gut krystallisirende Salze.

Coniin, rechtsdrehendes α-Normalpropylpiperidin, $C_8H_{17}N$, ist das giftige Princip des Schierlings (Conium maculatum). Es ist eine farblose, betäubend riechende Flüssigkeit, die bei 167° siedet und im Wasser wenig löslich ist, lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab. — Coniin ist das erste Alkaloïd, das synthetisch dargestellt worden ist. Im Jahre 1886 gelang es LADENBURG aus α-Allylpyridin durch Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung das Coniin synthetisch darzustellen. (Vergl. S. 153.)

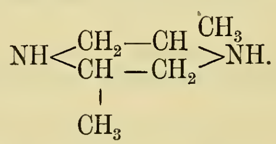
Ein Hexahydrodipyridil ist das **Nicotin**, $C_{10}H_{14}N_2$, das in den Blättern der Tabakspflanze enthalten ist und aus dem wässerigen verdampften Extracte durch Destillation mit Kalk gewonnen wird. Ein in Wasser und Alkohol leicht lösliches Oel, von betäubendem Geruch, das sich an der Luft bräunt. Es stellt eine zweiwerthige starke Base dar und wirkt sehr giftig.

Unter den Tetrahydropyridinderivaten sind hervorzuheben das Tropin und Tropidin. Das Tropin, $C_8H_{10}N$, entsteht durch Spaltung des Alkaloïdes Atropin. Es krystallisirt aus Aether in Tafeln, schmilzt bei 63° und siedet bei 229°. Mit concentrirter Salzsäure und Eisessig auf 180° erhitzt,

zerfällt es in Wasser und Tropidin, $C_8H_{13}N$, eine ölartige Base, die betäubend nach Coniin riecht und bei 162° siedet.

Weitere Pyridinderivate sind die Piperazine, deren Stammsubstanz das **Piperazin**, Piperazidin, Diäthylendiamin, ist: $(C_2H_4.NH)_2$ oder $NH{<}{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}{>}NH$. Es wird durch Einwirkung von Ammoniak auf Aethylenchlorid erhalten: $2NH_3 + 2C_2H_4Cl_2 = 2(C_2H_4.NH)_2 + 4HCl$. Es bildet farblose Krystallmassen, von schwachem, aber charakteristischem Geruch, welche an der Luft zerfliessen; es schmilzt bei 105° und ist in Wasser leicht mit stark alkalischer Reaction löslich. Kaliumwismuthjodid erzeugt in der schwach salzsauren Lösung einen scharlachrothen, krystallinischen Niederschlag. (Charakteristisch!) Es hat die Eigenschaft mit Harnsäure ein leicht lösliches Salz zu bilden und wird in Folge dessen zur Entfernung der Harnsäure aus der Blutbahn, den Gelenken, den Nieren etc. angewendet. Zum Nachweise des Piperazins im Harn behandelt man denselben mit Natronlauge, filtrirt, versetzt mit Salzsäure und prüft mit Kaliumwismuthjodid (s. o.).

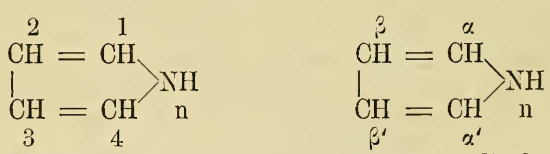
Das Dimethylpiperazintartrat wurde kürzlich unter dem Namen Lycetol ebenfalls als harnsäurelösendes Mittel empfohlen. Das Dimethylpiperazin leitet sich vom Piperazin ab, indem je ein Wasserstoffatom zweier CH_2-Gruppen durch die Methylgruppe CH_3 ersetzt ist, es hat demnach die Zusammensetzung:



AD. KREUTZ.

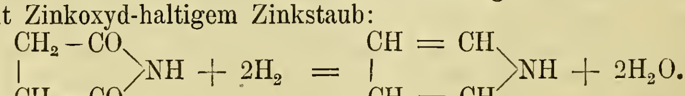
Pyrrol und Derivate. Im Stammkerne des Pyrrols, C_4H_5N, ist eine Kette von vier Kohlenstoffatomen durch Stickstoff geschlossen, welcher mit einem Wasserstoffatom zu einer Imidgruppe vereinigt ist. In Folge dessen besitzen die Pyrrole einen schwach basischen Charakter: sie lösen sich allmählich in Säuren, bilden aber keine Salze, sondern werden durch dieselben verharzt.

Die möglichen Isomeren der Pyrrolderivate leiten sich aus folgenden Symbolen ab:



Die Stellungen 1 und 4 sind gleichwerthig, ebenso die Stellungen 2 und 3; erstere werden auch als α-, letztere als β-Stellungen bezeichnet. Dementsprechend existiren die Monoderivate des Pyrrols (in denen die CH-Gruppen substituirt sind) in 2 Isomeren als α- und β-Derivate. Von den Biderivaten sind je vier Isomeren möglich.

Pyrrol, C_4H_5N, ist zuerst im Steinkohlentheer von Runge und im Knochentheer von Anderson aufgefunden worden und wegen seiner Eigenschaft einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn roth zu färben, Pyrrol genannt worden. Sehr interessant ist seine Bildung aus Succinimid beim Erhitzen mit Zinkoxyd-haltigem Zinkstaub:



Zur Darstellung des Pyrrols aus Knochentheeröl schüttelt man letzteres mit verdünnter Schwefelsäure. Aus dem rückständigen Oele wird durch Destillation der bei 115—130° siedende Theil abgeschieden und mit metalli-

schem Kalium behandelt, wobei sich festes Pyrrolkalium bildet. Dasselbe wird mit Aether gewaschen, mit Wasser zerlegt und das Oel mit Wasserdampf destillirt.

Das Pyrrol bildet eine chloroformähnlich riechende farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft bräunt und bei 131° siedet, specifisches Gewicht 0·9752 bei 12·5°. In Wasser ist es wenig löslich, leicht in Alkohol und Aether. Seine Dämpfe färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn anfangs blass, später intensiv carminroth. Das Pyrrol ist eine sehr schwache Base, die durch verdünnte Säuren in der Kälte nur sehr langsam gelöst wird, aber keine Salze bildet; beim Erwärmen wird es in ein rothes, an der Luft sich bräunendes Pulver, Pyrrolroth, $C_{12}H_{14}N_2O$, verwandelt.

Sehr bemerkenswerth ist die Umwandlung von Pyrrol in Chlor- und Brom-Pyridin beim Erhitzen von Pyrrolkalium mit Chloroform oder Bromoform:

$$\begin{array}{l} CH = CH\diagdown \\ | \qquad\qquad\quad > NH + CHBr_3 + 2NaOH = \\ CH = CH\diagup \end{array} \begin{array}{l} CH = CH - CBr \\ | \qquad\qquad\quad \| \\ CH = CH - N + 2NaBr + 2H_2O. \end{array}$$

Das Pyrrol ist ein secundäres Amin; der Wasserstoff der Imidgruppe kann in ihm durch Kalium (nicht durch Natrium), durch Säureradicale und durch Alkyle ersetzt werden. Diese alkylirten Pyrrole entsprechen den gewöhnlichen Aminen und werden als n- oder N-Alkylpyrrole bezeichnet. Isomer mit ihnen sind die homologen Pyrrole, in welchen die Alkyle am Kohlenstoff gebunden sind.

Von den Substitutionsproducten des Pyrrols ist von besonderem Interesse das Tetrajodpyrrol oder Jodol.

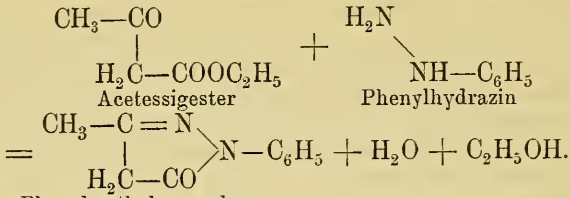
Das **Jodol**, C_4J_4NH, wurde im Jahre 1885 von CIAMICIAN und SILBER dargestellt und bald darauf auch zur arzneilichen Verwendung empfohlen. Es entsteht durch Einwirkung von Jod auf Pyrrol bei Gegenwart indifferenter Lösungsmittel, leichter bei Gegenwart von Substanzen, die den entstehenden Jodwasserstoff binden, wie Jodsäure oder Aetzalkalien.

In reinem Zustande bildet das Jodol ein sehr hellgelbes, fein krystallinisches, specifisch leichtes Pulver, welches sich zu einer sehr dünnen Schicht verreiben lässt und dann, dem Puder ähnlich, der Haut sehr gut anhaftet. Ein reines Präparat ist des Weiteren geruch- und geschmacklos. In Wasser und wässerigen Alkalien ist das Jodol wenig löslich. Von Alkohol bedarf es das Dreifache seines Gewichtes zur Lösung, ein geringer Wasserzusatz zur Lösung bewirkt indessen sofort eine durch milchige Trübung angezeigte Ausscheidung des Jodols. Es löst sich in 1 Theil Aether, 15 Theilen Oel oder 50 Theilen Chloroform. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit grüner, allmählich in's Braune übergehender Färbung. Beim Erhitzen auf 100° bleibt es unverändert, dagegen wird es zwischen 140—150° unter Ausstossung violetter Joddämpfe zerstört.

Gegenwärtig wird das Jodol noch ausschliesslich äusserlich in allen jenen Fällen angewendet, in denen bisher Jodoform benutzt wurde. Vor dem letzteren besitzt es den Vortheil vollkommen geruchlos und, soweit die Erfahrungen bis jetzt reichen, auch ungiftig zu sein. Dagegen leistet es als Antisepticum ungefähr das Gleiche wie Jodoform.

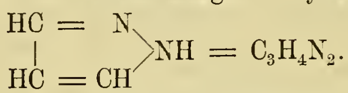
Im Urin findet man auch nach innerem Gebrauche von Jodol, wenigstens in mässigen Dosen, keine unorganischen, sondern nur organische Jodverbindungen. Um die letzteren nachzuweisen, dampft man den Harn mit Natriumcarbonat ein und glüht den Salzrückstand. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und unter Zusatz einiger Tropfen rauchender Salpetersäure mit Chloroform ausgeschüttelt. Das in Freiheit gesetzte Jod färbt das letztere violett.

Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetessigester erhält man unter Austritt von Wasser und Alkohol das Phenylmethylpyrazolon, $C_{10}H_{10}N_2O$. Dasselbe entsteht sehr wahrscheinlich nach folgenden Reactionen:



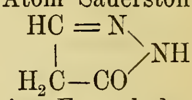
Phenylmethylpyrazolon.

Es erscheint hiernach als ein Abkömmling des Pyrazols:



Das **Pyrazol** entsteht theoretisch aus dem Pyrrol auf ähnliche Weise wie das Pyridin aus dem Benzol, nämlich durch Austausch einer Methingruppe (CH) gegen Stickstoff (N).

Durch Wasserstoffzufuhr leiten sich von dem Pyrazol ab **Pyrazolin** $C_3H_6N_2$ und **Pyrazolidin** $C_3H_8N_2$, welche beide nur in Derivaten bekannt sind.

Durch Austausch von 2 Atomen Wasserstoff gegen ein Atom Sauerstoff entsteht aus der Formel des Pyrazolins jene des **Pyrazolon**  und aus dieser durch Eintritt von Phenyl und Methyl die obige Formel des Phenylmethylpyrazolons.

Ein weiteres für die Medicin sehr wichtiges Derivat des Pyrazolons ist das

Antipyrin oder **Dimethylphenylpyrazolon**, $C_{11}H_{12}N_2O$. Es wurde im Jahre 1884 von L. Knorr dargestellt und hierauf von Filehne in den Arzneischatz eingeführt. Anfänglich hielt es Knorr für ein Derivat einer hypothetischen, **Chinizin** genannten Base und nannte es nach dieser Oxydimethylchinizin. Später erkannte er das Antipyrin als ein Derivat des Pyrazolons und benannte es Phenyldimethylpyrazolon.

Die Darstellung erfolgt im Wesentlichen durch Condensation von Acetessigester mit Phenylhydrazin. Dieses Condensationsproduct ist eine weisse Krystallmasse, die in kaltem Wasser, Aether, Ligroin fast unlöslich, leichter löslich in heissem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol ist.

Um aus diesem Antipyrin darzustellen, erhitzt man es mit gleichen Gewichtstheilen Jodmethyl und Methylalkohol im geschlossenen Rohr einige Zeit auf 100^0. Aus dem Reactionsproducte wird nach Entfernung des ausgeschiedenen Jodes und des Alkoholes, das Antipyrin durch Natronlauge als schweres Oel abgeschieden. Durch Ausschütteln mit Aether, in dem es nicht sehr gut löslich ist, und Eindampfen der ätherischen Lösung erhält man das Antipyrin in farblosen, glänzenden Blättchen, die bei 113^0 C schmelzen.

Das Antipyrin gelangt in den Handel in Form eines beinahe geruchlosen, weissen Krystallmehles. In Wasser ist es sehr leicht löslich, auch in Alkohol und Chloroform löst es sich gut.

Seinen chemischen Eigenschaften nach ist das Antipyrin eine Base. Es vereinigt sich mit Säuren zu Salzen, die denen des Ammoniaks analog sind. In wässeriger Lösung zeigt es zwei sehr charakteristische Reactionen, welche seine Identificirung ungemein erleichtern. Durch Eisenchlorid wird es roth gefärbt, durch salpetrige Säure entsteht in der verdünnten Lösung eine blaugrüne Färbung, in concentrirter Lösung eine Ausscheidung grüner Krystalle.

Das Antipyrin wirkt innerlich als kräftiges Antipyreticum bei fieberhaften Zuständen. Aeusserlich angewendet zeigt es fäulnishemmende und blutstillende Eigenschaften und soll in letzterer Beziehung sogar Eisenchlorid und Ergotin übertreffen. Bei subcutaner Anwendung soll es in der Nähe der Injectionsstelle schmerzstillend wirken, ohne die unangenehme Wirkung des Morphiums zu zeigen.

Salipyrin, *Antipyrinum salicylicum*, $C_{11}H_{12}N_2O \cdot C_7H_6O_3$. Dieses Salz des Antipyrins wurde 1890 — etwa gleichzeitig von Spica in Padua und J. D. Riedel in Berlin — beschrieben. Es wird dargestellt durch directe Vereinigung von Antipyrin und Salicylsäure.

Das Salipyrin ist ein farbloses Krystallpulver von dem herbsüsslichen Geschmack der Salicylsäure. Schmelzpunkt 92°. Es löst sich in 200 Theilen Wasser von 15° oder in 25 Theilen siedenden Wassers. In Chloroform ist es leicht löslich, ziemlich leicht löslich in Alkohol und in Aether, nur wenig löslich in Schwefelkohlenstoff.

Das Salipyrin erniedrigt die Körpertemperatur des fiebernden Menschen, ferner beeinflusst es acuten und chronischen Gelenkrheumatismus günstig und ist ein brauchbares Antineuralgicum. Die Wirkung ist also die combinirte des Antipyrins und der Salicylsäure.

Jodopyrin, Jodantipyrin, $C_{11}H_{11}JN_2O$. Die Verbindung ist 1885 von Dittmar durch Einwirkung von Chorjod auf Antipyrin erhalten worden. Glänzend farblose, prismatische Nadeln, in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem Wasser löslich. Schmelzpunkt 108°.

Das Jodopyrin soll im Magen in Antipyrin und Jod gespalten werden (Münzer). Demgemäss zeigt es die combinirte Wirkung des Antipyrins und des Jods, beziehungsweise eines Jodides.

Seit 1889 sind mehrere Verbindungen des Antipyrins mit Chloralhydrat dargestellt und zur medicinischen Verwendung empfohlen worden, welche nach den ersten Veröffentlichungen nicht genügend auseinander zu halten waren.

Hypnal, Monochloralantipyrin, $C_{11}H_{12}N_2O \cdot CCl_3CH(OH)_2$, wurde zuerst von Béhal und Choay dargestellt und wird erhalten, indem man 188 Theile Antipyrin mit 165·5 Theilen Chloralhydrat bis zur Verflüssigung zusammenreibt, die obige Flüssigkeit in heissem Wasser löst und an einem kalten Orte krystallisiren lässt. Farblose Krystalle, in 15 Theilen Wasser löslich, Schmelzpunkt 67—68°. Diese Verbindung wurde von Bardet „Hypnal" genannt. Nach den ersten Veröffentlichungen sollte dieselbe wesentliche Vorzüge vor dem Chloralhydrat besitzen: nämlich den Verdauungstractus nicht in ähnlicher Weise reizen wie dieses, und auch den Blutdruck und die Herzthätigkeit nicht schädlich beeinflussen. Es hat sich indessen herausgestellt, dass dem nicht so ist. Sie besitzt im Grossen und Ganzen die Wirkung des Chloralhydrates.

Bichloralantipyrin, $C_{11}H_{12}N_2O + 2[CCl_3CH(OH_2)]$, ist ebenfalls zuerst von Béhal und Choay beschrieben worden. Zur Darstellung werden 94 Theile Antipyrin mit 165·5 Theilen Chloralhydrat zusammen verrieben. In Wasser lösliche Krystalle. Wirkung ungefähr gleich derjenigen des Monochloralantipyrins.

Tolypyrin, p-Tolyldimethylpyrazolon, $C_{12}H_{14}N_2O$ oder

$$\left\langle\begin{matrix} C(CH_3)-CO \\ CH-N(CH_3) \end{matrix}\right\rangle N(C_6H_4-CH_3),$$

bildet farblose, bittere Krystalle, die bei 136—137° schmelzen und in Wasser löslich sind. Dient als Antipyreticum.

Tolysal, Tolypyrinsalicylat, $C_{12}H_{14}N_2O \cdot C_7H_6O_3$, ist salicylsaures Tolypyrin und wird analog gebildet, wie das Salipyrin aus Antipyrin. Es bildet kleine, farblose, herb-bitterlich schmeckende, bei 102 schmelzende Krystalle, die in Wasser schwer löslich sind. Dient als Analgeticum.

* * *

Dem Pyrrol in seiner Constitution und auch in seinen Eigenschaften sehr ähnlich sind das Furfuran und das Thiophen.

Das **Furfuran**, $C_4H_4O = \begin{array}{l} CH = CH \\ | \\ CH = CH \end{array} \!\!> O$, findet sich im Fichtenholzöl. Es ist zuerst durch Destillation des Baryumsalzes der Brenzschleimsäure mit Natronkalk gewonnen worden.

Es bildet eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit von eigenthümlichen Geruch, die bei 32° siedet. Mit Salzsäure reagirt es sehr heftig unter Bildung einer braunen amorphen Substanz (ähnlich dem Pyrrolroth). Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspahn wird von den Dämpfen grün gefärbt.

Von den Derivaten des Furfurans, die den entsprechenden Abkömmlingen des Pyrrols durchaus analog sind, seien hier nur erwähnt das Methylfurfuran oder Sylvan $C_4H_3O(CH_3)$. Es findet sich auch im Fichtenholzöl und unter den Destillationsproducten des Zuckers mit Kalk.

Furfurol, $C_4H_3O(CHO)$, ist der Aldehyd des Furfuralkoholes und der Brenzschleimsäure. Es entsteht durch Einwirkung mässig concentrirter Schwefelsäure auf Kohlenhydrate und ist im Fuselöl enthalten. Das Furfurol ist eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,163 bei 13°, die bei 162° siedet. Es bräunt sich an der Luft uud hat alle Eigenschaften eines Aldehydes.

Das **Thiophen**, C_4H_4S, ist im Steinkohlentheer vorhanden und ein ständiger Begleiter des Theerbenzols; desgleichen sind seine Homologen, das Thiotolen und Thioxen Begleiter des Theertoluols und -Xylols. Es besitzt fast gleichen Siedepunkt (84°) wie Benzol (80,4°) und wird von letzterem getrennt durch wiederholtes Ausschütteln mit wenig concentrirter Schwefelsäure, welche hauptsächlich Thiophen löst. Alle Thiophenverbindungen zeigen die Eigenschaft, beim Mengen mit wenig Isatin und concentrirter Schwefelsäure eine intensiv dunkelblaue Färbung, die sogenannte Indopheninreaction zu geben.

Man erhält Thiophen auch synthetisch beim Durchleiten von Aethylsulfid $(C_2H_5)_2S$ durch glühende Röhren (Kekulé); ferner durch Erhitzen von Crotonsäure oder n-Buttersäure, Paraldehyd, Erythrit, Aether etc. mit Phosphorpentasulfid.

Das Thiophen ist eine farblose, benzolähnlich riechende Flüssigkeit, die bei 84° siedet; specifisches Gewicht 1·062 bei 23°. In einer Mischung von fester Kohlensäure und Aether erstarrt es krystallinisch. Durch Natrium wird es selbst beim Kochen nicht verändert.

Die Darstellung und die Eigenschaften der Thiophenderivate sind zum Theil buchstäblich diejenigen der Benzolderivate. So kann man z. B. aus Thiophen und Salpetersäure ein Nitrothiophen erhalten und dies zu einem Amidothiophen reduciren; letzteres ist aber viel unbeständiger als das entsprechende Amidobenzol (Anilin).

Arzneiliche Anwendung haben gefunden das Thiophendijodid, $C_4H_2J_2S$, wasserunlösliche, tafelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 40·5°, von aromatischem, aber nicht gerade angenehmem Geruch, löslich in Aether, Chloroform und heissem Weingeist, als Ersatzmittel für Jodoform; ferner das thiophensulfonsaure Natron, $C_4H_3S.SO_3Na$, ein weisses krystallinisches Pulver oder Blättchen von etwas unangenehmen Geruch, bei Hautkrankheiten.

AD. KREUTZ.

II

Quecksilber, *Hydrargyrum*, *Mercurius*, Hg = 200. Schwermetall. Findet sich in geringer Menge gediegen, hauptsächlich aber als Zinnober, Quecksilberlebererz und Quecksilberbranderz in Idria (Krain), Almaden (Spanien) und Neualmaden (Californien). Die Gewinnung des metallischen Quecksilbers

erfolgt fast ausschliesslich aus Zinnober durch Destillation mit Aetzkalk oder durch Rösten desselben in eigens construirten Oefen. An den oberen Theilen der Vorlagen setzt sich als Nebenproduct Quecksilberstupp an, ein Gemenge von metallischem Quecksilber mit Kohle, Metallverbindungen, Feuchtigkeit etc.

Zur Reinigung von beigemengten (legirten) fremden Metallen wird das Quecksilber mit verdünnter Salpetersäure behandelt, hierauf mit Wasser gewaschen, dann mit Fliesspapier, endlich über concentrirter Schwefelsäure getrocknet. Von mechanisch beigemengtem Staub etc. wird es durch Filtration oder Durchpressen durch Leder gereinigt. — Quelksilber ist ein flüssiges, glänzendes, grauweisses Metall vom specifischen Gewicht 13·6, welches bei — 40° C in regulären Krystallen erstarrt und bei 358° C siedet, aber schon bei Zimmertemperatur merkbar flüchtig ist. Zwischen 0 und 100° bleibt sein Ausdehnungscoëfficient ziemlich constant (daher seine Anwendung als thermometrische Substanz). Lässt man einen Quecksilbertropfen aus einiger Höhe auf eine glatte Fläche auffallen, so zertheilt er sich in viele kleinere Tropfen, die durch Zusammenschieben mit einer Federfahne etc. sich wieder zu einem Tropfen vereinigen. Mit fremden Metallen, oder mit Staub verunreinigtes Quecksilber hinterlässt beim Fliessen einen sogenannten Schwanz, d. h. es bleibt ein Schmutzstreifen hinter demselben zurück. — Beim Schütteln mit Wasser, Terpentinöl, Aether etc., ebenso beim Verreiben mit Fett, Zucker, schleimigen Substanzen etc. wird es in ein schwarzes Pulver (Aethiops mercurialis) umgewandelt (Töten des Quercksilbers). An der Luft erhitzt, oxydirt es sich unter Bildung von rothem Quecksilberoxyd, das bei weiterem Erhitzen wieder Sauerstoff abgibt. Von Alkalien wird es nicht angegriffen, von Salpetersäure leicht zu Nitrat gelöst; Königswasser führt es in Chlorid, kochende concentrirte Schwefelsäure in Sulfat über. — Mit Metallen vereinigt es sicht leicht zu Legirungen, die man als Amalgame bezeichnet. Es dient zur Bereitung des Emplastr. und Ungt. Hydrargyri, zur Darstellung von Calomel und vielen anderen Quecksilberpräparaten, ferners zur Füllung von Barometern und Thermometern. Amalgame finden ihre Anwendung in der Zahntechnik, zur Spiegelbelegung und zur Feuervergoldung.

Quecksilber-Verbindungen. Es gibt zwei Reihen Quecksilber-Verbindungen: Quecksilberoxyd- (Mercuri-)Verbindungen, in denen ein 2 werthiges Einzelatom $\overset{II}{Hg}$ auftritt, und Quecksilberoxydul- oder Mercuro-Verbindungen, die ein einwerthiges Einzelatom $\overset{I}{Hg}$ (oder ein zweiwerthiges Doppelatom $\overset{II}{Hg_2}$?) enthalten.

Von den Mercuro-Verbindungen ist die wichtigste das **Quecksilberchlorür**, Mercurochlorid, Einfachchlorquecksilber, Calomel, *Hydrargyrum monochloratum*, *Hydrargyrum chloratum mite*, HgCl. Man erhält es, indem man 4 Theile Sublimat (siehe unter Mercuri-Verbindungen) mit 3 Theilen Quecksilber innig zusammenreibt und das Gemisch in Glasgefässen sublimirt (*Calomel sublimatione paratum*), oder durch Fällung einer Mercuronitratlösung mit verdünnter Salzsäure oder einer Chloridlösung (*Calomel via humida paratum*). Das durch Zerreiben und gründliches Auswaschen mit Wasser und Alkohol von jeder Spur Sublimat befreite Präparat bildet ein schweres, weisses, geruchloses Pulver von schwach metallischem Geschmack, das in Wasser so gut wie unlöslich ist.

Quecksilberoxydulnitrat, Mercuronitrat, $HgNO_3$, entsteht beim Lösen von metallischem Quecksilber in kalter Salpetersäure, wobei man für Vorhandensein eines Quecksilberüberschusses sorgt. Beim Eindampfen der Lösung erhält man das Salz in feinen, durchsichtigen bis durchscheinenden, etwas hygroskopischen Krystallnadeln, die in warmem Wasser (1:1) löslich sind; durch starke Verdünnung wird aus der Lösung basisches Salz abgeschieden. Eine

Mercurinitrat und -Nitrithaltige Lösung des Salzes dient als MILLON'sches Reagens zum Nachweis von Eiweiss, von Tyrosin etc.

Quecksilberoxydul, Mercurooxyd, Hg_2O, ist ein schwarzes Pulver, das durch Einwirkung von Kalilauge auf Calomel oder Mercuronitrat entsteht. Dem Lichte ausgesetzt, oder auf 100° C erhitzt, zerfällt es zu Quecksilber und rothem Quecksilberoxyd ($Hg_2O = Hg + HgO$).

Quecksilberjodür, Mercurojodid, *Hydrargyrum jodatum* (*viride*), HgJ, entsteht beim Versetzen einer Quecksilberoxydulnitratlösung mit Jodkalium oder durch Zusammenreiben von Jod und Quecksilber in atomistischem Verhältnisse. Grüngelbes, amorphes, in Wasser und Weingeist unlösliches Pulver, das am Licht in Quecksilberjodid und Quecksilber zerfällt.

Mercuri-Verbindungen. **Quecksilberchlorid**, Mercurichlorid, Sublimat, *Hydrargyrum bichloratum corrosivum,* $HgCl_2$ stellt man im Grossen dar durch Erhitzen eines Gemenges von Mercurisulfat mit Kochsalz (unter Zusatz von etwas Braunstein). Im Laboratorium bereitet man es wohl auch durch Lösen von metallischem Quecksilber in Königswasser oder von Quecksilberoxyd in Salzsäure. — Es bildet feste, undurchsichtige, in dünnen Lagen durchscheinende Massen, welche beim Zerreiben ein weisses Pulver geben. Es ist in Wasser löslich und krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung beim Abkühlen in langen, rhombischen Krystallen. Ausser in Wasser, ist es auch in Alkohol und Aether, sowie in concentrirten Mineralsäuren löslich. Es schmilzt bei 265° C und siedet bei 295° C. Es ist eines der heftigsten Metallgifte; eingeathmet bewirkt sein Staub heftige Reizerscheinungen in Nasen und Rachenschleimhäuten. Phosphorige und schweflige Säure, ebenso eine grosse Zahl organischer Stoffe, wie Zucker, Gummi, weinsaure Salze etc. wirken auf Sublimat reducirend. — Durch Ammoniak wird aus der wässerigen Lösung ein weisser Niederschlag, der sogenannte weisse Präcipitat (Merculiammoniumchlorid, *Hydrargyrum praecipatum album,* NH_2HgCl) gefällt, ähnlich constituirt ist der schwarze Körper, der durch Einwirkung von Ammoniak aus Calomel entsteht; derselbe soll nach einigen ein wahres Mercuroammonchlorid (NH_2Hg_2Cl), nach Anderen ein Gemisch aus weissem Präcipitat und Quecksilber sein.

Mercurinitrat, $Hg(NO_3)_2$, durch Lösung von Quecksilber in überschüssiger heisser Salpetersäure oder Quecksilberoxyd in Salpetersäure erhältlich, bildet säulenförmige prismatische oder flache tafelförmige Krystalle, aus deren wässeriger Lösung durch Verdünnung basisches Salz abgeschieden wird.

Mercurisulfat, $HgSO_4$, durch Kochen von 4 Theilen Quecksilber mit 5 Theilen Schwefelsäure unter Zusatz von etwas NO_3H darstellbar, bildet weisse Krystallmassen, die beim Erhitzen gelb werden und sich bei höherer Temperatur in SO_2, O und metallisches Quecksilber spalten. Durch Wasser wird aus der Lösung ein gelbes, basisches Salz abgeschieden, das früher als Turpethum minerale arzneiliche Verwendung fand, jetzt aber obsolet ist.

Quecksilberjodid, Mercurijodid, *Hydrargyrum bijodatum, Hydrargyrum jodatum rubrum*, HgJ_2, wird durch Zusammenreiben der entsprechenden Mengen Jod und Quecksilber oder durch Zusammenmischen einer Quecksilberchloridlösung mit einer Kaliumjodidlösung erhalten:

$$HgCl_2 + 2\ KJ = HgJ_2 + 2\ KCl.$$

Rothes Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist. Krystallisirt aus Alkohol in rothen Quadratoktaëdern. Eine kalische Lösung des Salzes in Kaliumjodid dient als sogenanntes NESSLER'sches Reagens zum Nachweis von Ammoniak.

Quecksilberoxyd, HgO, erhält man entweder durch Glühen von Mercurinitrat in Form glänzender, orangerother Krystallschuppen von unangenehm metallischem Geschmack, oder durch Fällung einer Sublimatlösung mit Natronlauge als feines amorphes, gelbes Pulver, das zufolge seiner feineren Ver-

theilung eine energischere physiologische und chemische Wirksamkeit entfaltet, als das rothe Präparat. — Beide Modificationen sind sehr giftig und geben an organische Substanzen, theils beim Erwärmen, theils bei längerer Berührung Sauerstoff ab. Beide zersetzen sich am Lichte unter Abscheidung von metallischem Quecksilber. Das rothe Oxyd kann leicht mit Nitrat verunreinigt sein, was bei seiner Anwendung in der Augenpraxis zu beachten ist.

Quecksilbersulfid, HgS, kommt in der Natur als Zinnober vor, der als Malerfarbe Anwendung findet und als Ausgangsmaterial für die Darstellung aller übrigen Quecksilberverbindungen dient. — Künstlich erhält man es durch Fällung einer Mercurisalzlösung mit Schwefelwasserstoff als schwarzen Niederschlag, der mitunter, ohne erkennbaren Grund, in die rothe Modification übergeht.

Nachweis des Quecksilbers in seinen Verbindungen. Alle Quecksilberverbindungen geben beim Erhitzen mit Natriumcarbonat metallisches Quecksilber ab, das in grauen, glänzenden Kügelchen sublimirt. Schwefelwasserstoff fällt aus ihren Lösungen schwarzes Sulfid, das in Salpetersäure unlöslich, in Königswasser löslich ist. Die von überschüssiger Säure befreite Lösung gibt mit Zinnchlorürlösung einen weissen bis grauen Niederschlag. Bringt man ein blankes Kupferblech in eine Quecksilberlösung, so schlägt sich darauf fein vertheiltes Quecksilber nieder als grauer Ueberzug, der beim Reiben metallglänzend wird.

Zur Unterscheidung von Mercuro- und Mercurilösungen dienen folgende Reactionen: 1. Sämmtliche Mercurolösungen geben, mit viel Wasser verdünnt, Niederschläge von basischen Salzen. 2. Durch verdünnte Salzsäure entsteht ein weisser Niederschlag von Quecksilberchlorür, der sich auf Zugabe von Ammoniak schwarz färbt. 3. Kali- und Natronlauge, ebenso Kalkwasser scheiden schwarzes Quecksilberoxydul ab. 4. Durch Jodkalium wird grüngelbes Quecksilberjodür gefällt. — Quecksilberoxydsalze zeigen folgende Reactionen: 1. Mit Natronlauge entsteht ein gelber, mit Alkalicarbonaten ein rother Niederschlag. 2. Jodkalium gibt einen feurigrothen, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag von Quecksilberjodid. 3. Kaliumchromat fällt gelbes Mercurichromat. — Zum Nachweis sehr kleiner Mengen Quecksilber in Blut, Harn etc. bedient man sich eines elektrolytischen Verfahrens; man bringt zu diesem Zwecke einen mit Zinn spiralförmig umwundenen Draht aus Platin oder Gold in die angesäuerte Lösung. Es schlägt sich dann metallisches Quecksilber auf dem Draht nieder, das durch Erhitzen des letzteren im Glasröhrchen sich verflüchtigt. — Um Quecksilberdämpfe auch in Spuren nachzuweisen, bedient man sich nach MERGET eines in eine Lösung von ammoniakalischem Silbernitrat oder in Palladiumchlorürlösung getauchten Papieres, das sich, mit quecksilberhältigen Dämpfen in Berührung gebracht, sofort schwärzt. A. KWISDA.

Sauerstoff, *Oxygenium*, O = 15·96, ist das auf der Erde am meisten verbreitete Element. Es findet sich in freiem Zustande in der atmosphärischen Luft, die in ziemlich constanter Weise etwa 21 Volumprocente Sauerstoff neben 79 Volumprocenten Stickstoff enthält. Ferner ist der Sauerstoff ein wesentlicher Bestandtheil des Wassers, sowie unzähliger natürlich vorkommender oder künstlich dargestellter unorganischer und organischer Körper. Eine natürliche Quelle des Sauerstoffs sind die Pflanzen, die durch den Assimilationsprocess, meist unter Mitwirkung des Lichtes, Sauerstoff ausscheiden. Künstlich kann der Sauerstoff nach folgenden Methoden erhalten werden.

Gewisse Metalloxyde geben beim Glühen den Sauerstoffgehalt ab, unter Zurücklassung der freien Metalle. Auf diese Weise wurde im Jahre 1774 der Sauerstoff durch JOSEPH PRIESTLEY beim Erhitzen von Quecksilberoxyd entdeckt. Andere Metalloxyde, die sogenannten Superoxyde verlieren beim Glühen

wenigstens einen Theil ihres Sauerstoffgehaltes. Dahin gehört vor Allem das Mangansuperoxyd, das sich beim Erhitzen folgendermaassen zersetzt:

$$3MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2;$$

ferner Baryumsuperoxyd, dessen nach der Gleichung:

$$BaO_2 = BaO + O$$

verlaufende Zersetzung eine technische Bedeutung besitzt. Aber auch manche Salze sauerstoffreicher Säuren verlieren beim starken Glühen einen Theil oder die ganze Menge des in ihnen enthaltenen Sauerstoffs. Dahin gehören die salpetersauren Salze, z. B. das Kaliumnitrat, das beim Erhitzen zu Kaliumnitrit reducirt wird:

$$2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2;$$

ferner vor Allem das Kaliumchlorat, das in der Laboratoriumspraxis vorzugsweise zur Gewinnung des Sauerstoffes benutzt wird. Dieses Salz wird dabei zunächst in Kaliumperchlorat übergeführt, und verliert dann erst seinen gesammten Sauerstoffgehalt, unter gleichzeitiger Bildung von Kaliumchlorid:

$$\text{a) } 4\,KlO_3 = KCl + 3\,KClO_4$$
$$\text{b) } 3\,KClO_4 = 3\,KCl + 6\,O_2.$$

Von anderen zur Gewinnung des Sauerstoffs dienenden speciellen Methoden sei ferner noch erwähnt, dass eine heisse Chlorkalklösung in Berührung mit frisch gefälltem Kobaltoxyd oder gewissen andern Metalloxyden oder Nitraten eine sehr reichliche Entwickelung von Sauerstoffgas gibt. Ausserdem kann Wasser durch den elektrischen Strom in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt werden; das letztere Gas sammelt sich an der positiven Elektrode an.

Reiner Sauerstoff ist ein farb- und geruchloses Gas. Durch Compression auf 300 Atmosphären und gleichzeitige Abkühlung auf -140^0 wird es zu einer Flüssigkeit verdichtet. Der Sauerstoff ist selbst nicht brennbar, er unterhält aber in hervorragender Weise die Verbrennung; ein glimmender Spahn entzündet sich in ihm, und brennender Schwefel oder Phosphor fahren im Sauerstoffgas unter intensiver Lichtentwickelung fort zu brennen. Diese und alle anderen Vorgänge, bei denen eine Vereinigung irgendwelcher Elemente oder Verbindungen mit Sauerstoff erfolgt, werden als Oxydation bezeichnet.

Der Sauerstoff ist dadurch ausgezeichnet, dass er sich mit allen Elementen, mit Ausnahme des Fluors zu vereinigen vermag, häufig, wie beim Schwefel und Phosphor, unter intensiver Licht- und Wärmeentwickelung.

Die auf solche Weise entstehenden Sauerstoffverbindungen oder Oxyde sind theils Anhydride von Säuren, wie das Schwefelsäureanhydrid SO_3; theils basische Metalloxyde, wie das Calciumoxyd, CaO, theils aber auch neutrale Körper, wie das Stickoxydul, N_2O.

Die grosse physiologische Bedeutung des Sauerstoffs liegt darin, dass er ein wesentlicher Factor nicht nur für eine jede Verbrennung, sondern auch für die Athmung aller lebenden Wesen ist.

Eine besondere Modification des Sauerstoffs ist das im Jahre 1840 von Schönbein entdeckte **Ozon**, das aus dem gewöhnlichen Sauerstoff oder aus Luft unter der Einwirkung der sogenannten dunklen elektrischen Entladung gebildet wird und das ferner auch bei zahlreichen Oxydationen, z. B. des Phosphors, sowie bei der Bildung von freiem Sauerstoff aus Superoxyden entsteht. Das Ozon, das man sich nach der Formel O_3 zusammengesetzt vorstellt, unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Sauerstoff durch seinen eigenthümlichen, höchst durchdringenden chlorähnlichen Geruch, sowie durch die stark oxydirende Wirkung, welche es schon bei mittlerer Temperatur auf leicht oxydirbare Körper z. B. Schwefel, Phosphor, Arsen u. s. w. ausübt. Durch Abkühlen auf -100^0 und Compression auf 125 Atmosphären wird es zu einer tiefblauen, fast schwarzen Flüssigkeit verdichtet.

Während gewöhnlicher Sauerstoff daran erkannt wird, dass ein glimmender Spahn sich in ihm entzündet, weist man das Ozon am besten durch seine Einwirkung auf Jodkaliumstärkepapier nach. Wenn man nämlich ein mit einer Stärkelösung und einer Jodkaliumlösung getränktes Papierstreifchen in Ozon hineinbringt, so bläut sich dieses durch die Ausscheidung von Jod und die Bildung von Jodstärke.

Oxydation und Verbrennung. Als Oxydationsvorgänge bezeichnet man alle solche Reactionen, bei denen unter der Einwirkung des Sauerstoffs auf andere Körper eine stoffliche Veränderung herbeigeführt wird. Solche Oxydationen können in der Weise verlaufen, dass der Körper, welcher der Veränderung unterliegt, direct Sauerstoff aufnimmt. Dieses tritt z. B. ein, wenn ein Metall, z. B. Eisen, an der Luft oxydirt wird, oder wenn man Sauerstoff auf einen Aldehyd einwirken lässt, z. B. auf Benzaldehyd, der dabei zu Benzoësäure oxydirt wird.

Die Oxydationen können aber auch so verlaufen, dass dem Körper, auf welchen der Sauerstoff einwirkt, nur andere Bestandtheile entzogen werden, ohne dass sofort Sauerstoff aufgenommen wird. Hierher gehören die Veränderungen, welchen die Alkohole bei der Oxydation unterliegen, indem sie dabei zu Aldehyden umgewandelt werden; so gibt Aethylalkohol bei der Oxydation Acetaldehyd:

$$C_2H_6O + O = H_2O + C_2H_4O.$$

Endlich können beide Reactionen aber auch gleichzeitig verlaufen, indem gewisse Bestandtheile ausgeschieden werden und Sauerstoff aufgenommen wird. So wird der Aethylalkohol bei energischer Oxydation in Essigsäure umgewandelt:

$$C_2H_6O + O_2 = C_2H_4O_2 + H_2O.$$

Die Mittel, durch welche man derartige Oxydationen herbeiführen kann, sind sehr verschiedenartig. Schon der Sauerstoff der Luft kann bei gewöhnlicher wie bei hoher Temperatur Oxydationen bewirken. Noch lebhafter verlaufen diese Reactionen in reinem Sauerstoffgas oder gar in Ozon. Ferner können aber auch zahlreiche sauerstoffhaltige Verbindungen für Oxydationszwecke Verwendung finden, sowohl auf trockenem wie auf nassem Wege. Durch schmelzendes Kaliumnitrat z. B. können derartige Reactionen bewirkt werden; oder auch in wässrigen Lösungen durch Salpetersäure, Chromsäure, Uebermangansäure u. s. w. Endlich finden sehr energische Oxydationsvorgänge im lebenden Organismus statt, und bedingen dort vielfach eine weitgehende Zersetzung complicirt zusammengesetzter Verbindungen. (Vergl. Artikel ,,Oxydationen und Spaltungen" S. 707.)

Oxydationsprocesse gehen meistens unter beträchtlicher Wärmeentwickelung vor sich; wenn sich die Heftigkeit der Reaction bis zur Feuererscheinung steigert, so nennt man eine solche Oxydation eine Verbrennung. Die Temperatur, bei welcher eine Verbrennung eintritt, nennt man die Entzündungstemperatur. Sie liegt für die verschiedenen Stoffe verschieden hoch. So entzündet sich metallisches Kalium schon bei gewöhnlicher Temperatur; Phosphor bei 60°; Schwefel bei 250°, amorpher Kohlenstoff erst bei 1678° u. s. w.

Die Producte der Verbrennug können sehr verschiedenartig sein; bei den Metallen feste Körper, die Metalloxyde, in anderen Fällen Gase z. B. Kohlensäure beim Verbrennen von Kohlenstoff. Auch andere Erscheinungen können als Oxydations- oder Verbrennungsvorgänge aufgefasst werden, z. B. die Athmung, bei der eine Oxydation der kohlenstoffhaltigen Bestandtheile der Gewebe zu Kohlensäure und Wasser stattfindet; die Gährung, Fäulniss und die Verwesung, Vorgänge bei denen unter der Mitwirkung von Mikroorganismen organische Substanzen meist zu einfacheren Verbindungen oxydirt werden (vergl. Artikel ,,Fermente" S. 377). K. v. BUCHKA.

Schwefel, S = 32. Der Schwefel gehört mit Sauerstoff, Selen und Tellur zu der Gruppe der zweiwerthigen Metalloïde, der sogenannten Sauerstoffgruppe. Er ist neben dem Sauerstoff eines der allerwichtigsten Elemente. Er ist sowohl frei als in Verbindungen (Sulfate etc.) in der anorganischen Natur weit verbreitet, und ist, als integrirender Bestandtheil des Eiweissmolecüls von höchster Bedeutung für den Lebensprocess. — Frei kommt der Schwefel vor in vulcanischen Gegenden; in Sicilien finden sich grosse Ablagerungen, die bergmännisch ausgebeutet werden. — Der Schwefelwasserstoff ist ebenfalls ein Product vulcanischer Thätigkeit, kommt aber daneben häufig bei der Fäulnis organischer Substanz vor. — Die Sauerstoffverbindungen des Schwefels, die Schwefelsäuren, sind von grosser Bedeutung für die Technik; der schwefelsaure Kalk bildet als Gyps bezw. Anhydrit einen wichtigen geologischen Factor in dem Aufbau der Erdrinde. Die Verbindungen des Schwefels mit Metallen, die sog. Kiese, Blenden, Glanze stellen die Form dar, in denen viele nutzbringende Metalle in der Natur vorkommen.

Gewonnen wird der Schwefel entweder aus dem vielfach verbreiteten Schwefelkies (durch Erhitzen), zum grösseren Theil aber durch Abbau der natürlichen Vorkommen in Sicilien. Hier wird er in mit Erde bedeckten grossen Meilern ausgeschmolzen, oder aus thönernen Röhren destillirt: sogenannter Rohschwefel. Die weitere Reinigung dieses Rohschwefels geschieht in Fabriken durch Destillation in gusseisernen Röhren. — Stangenschwefel ist in cylindrische Formen gegossener destillirter Schwefel. — Durch rasche Abkühlung der destillirenden Schwefeldämpfe durch einen kalten Luftstrom erhält man den sublimirten Schwefel, die sog. Schwefelblumen *(Flores sulfuris)*. Dieser stellt ein Gemisch von krystallinischem, in Schwefelkohlenstoff löslichen, und von viel amorphem, in Schwefelkohlenstoff unlöslichem Schwefel dar und bildet ein hellgelbes Pulver, das zwischen den Zähnen sandig knirscht. In dieser Form findet der Schwefel am meisten arzneiliche Anwendung.

Der freie Schwefel vermag in drei verschiedenen „allotropischen" Formen aufzutreten:

1. Der gewöhnliche octaëdrische oder rhombische Schwefel. Derselbe ist spröde, von gelber Farbe, vom spec. Gew. 2·05; er ist in Alkohol und Aether schwer löslich, leicht löslich in Kohlenwasserstoffen und ätherischen Oelen, am besten in Schwefelkohlenstoff. Der gewöhnliche Schwefel schmilzt bei 113° zu einer beweglichen gelben Flüssigkeit; bei höherer Temperatur wird dieselbe dunkel und dick; bei 250° ist sie ganz zähflüssig; über 330° wird sie wieder dünnflüssig, bei 440° destillirt der Schwefel in Form eines orangegelben Dampfes über.

2. Der prismatische oder monokline Schwefel. Derselbe entsteht aus dem gewöhnlichen Schwefel, wenn man diesen zu seiner Schmelztemperatur erhitzt; lässt man dann den geschmolzenen Schwefel in einem Tiegel erstarren, bis sich eine Kruste gebildet, stösst die Kruste durch und lässt den noch flüssigen Schwefel abfliessen, so erhält man die Tiegelwand bedeckt mit langen durchsichtigen, bräunlichgelben monoklinen Prismen. Auch aus einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff erhält man monoklinen Schwefel durch Erhitzen auf 100° und nachfolgendes langsames Erkalten. Der monokline Schwefel hat das spec. Gewicht 1·96; er schmilzt bei 120°; er löst sich wie der gewöhnliche Schwefel in fetten und ätherischen Oelen und Schwefelkohlenstoff. Der monokline Schwefel ist wenig beständig. Bei gewöhnlicher Temperatur werden die monoklinen Krystalle undurchsichtig und specifisch schwerer, und verwandeln sich in rhombische Octaëder, die aber äusserlich die Prismenform beibehalten. Auch der aus monoklinen Säulen bestehende Stangenschwefel geht unter Aenderung seines spec. Gewichtes in rhombischen Schwefel über.

3. Weicher, plastischer Schwefel. Er entsteht, wenn man auf 230° erhitzten gewöhnlichen Schwefel in dünnem Strahl in kaltes Wasser giesst. Er stellt eine plastische Masse von gelbbrauner Farbe dar, vom spec. Gewicht 1·96. In einigen Tagen erhärtet er unter gleichzeitiger Umwandlung in rhombischen Schwefel. In Schwefelkohlenstoff löst sich plastischer Schwefel nur zum Theil; es bleibt eine amorphe Masse ungelöst zurück: amorpher, unlöslicher Schwefel. Derselbe entsteht auch durch Einwirkung von Licht auf gelösten oder geschmolzenen Schwefel, oder durch rasches Abkühlen von destillirendem Schwefel: die Schwefelblumen sind zum Theil in Schwefelkohlenstoff unlöslich. Durch Erhitzen auf 100° geht der amorphe Schwefel wieder in rhombischen Schwefel über.

Schwefelmilch *(Lac sulfuris)* ist gefällter Schwefel und entsteht, wenn man zu einer Lösung von Mehrfach-Schwefelkalium oder -Schwefelcalcium Salzsäure zusetzt: es scheidet sich dann der Schwefel als feines, gelblich weisses Pulver aus. Schwefelmilch ist amorph, in Schwefelkohlenstoff löslich, und geht allmählich in rhombischen Schwefel über.

Die Existenz der verschiedenen Modificationen des Schwefels erklärt sich durch die Annahme, dass ihre Molekel aus einer verschiedenen Anzahl Atomen bestehen. Die Dampfdichte des Schwefels ist bei einer Temperatur von 450—700° = 96, das Moleculargewicht mithin 192. Da das Atomgewicht des Schwefels = 32, so besteht das Molecül Schwefel bis 500° aus 6 Atomen. Mit Zunahme der Temperatur nimmt die Dampfdichte stetig ab, und ist bei 1000° = 32 (das Moleculargewicht = 64): das Molecül Schwefel besteht also bei 1000° aus 2 Atomen. Bei niederen Temperaturen dürfte das Schwefelmolecül möglicherweise aus einer noch grösseren Anzahl Atomen bestehen. Es existiren demnach eine ganze Reihe polymerer Modificationen von Schwefel, denen das verschiedene äussere Verhalten entspricht.

Seinem chemischen Verhalten nach zeigt der Schwefel die grösste Aehnlichkeit mit Sauerstoff; er vereinigt sich mit fast allen Elementen unter Entwickelung von Licht und Wärme zu Schwefelverbindungen, die den Sauerstoffverbindungen ganz analog sind. Mit Sauerstoff vereinigt sich Schwefel allmählich schon bei gewöhnlicher Temperatur; auf 260° erhitzt, entzündet er sich und verbrennt mit bläulicher Flamme zu gasförmigem Schwefeldioxyd. — Schwefelblumen, mit Wasser und Quecksilber verrieben, bilden schwarzes Schwefelquecksilber; feuchte Eisenfeile, mit Schwefel gemengt, erglüht nach einiger Zeit. — Mit den meisten Stoffen verbindet sich der Schwefel erst bei höherer Temperatur; mit Metallen und Halogenen verbindet er sich schon im geschmolzenen Zustand, bei Glühhitze mit Kohle, — nicht mit Stickstoff.

Wasserstoffverbindungen des Schwefels. Schwefelwasserstoff SH_2. Vorkommen: in vulcanischen Gasen, in Schwefelwässern, bei der Fäulnis organischer Substanz. — Bildung: direct aus seinen Bestandtheilen bildet sich Schwefelwasserstoff nur in geringer Menge, wenn man Wasserstoff über siedenden Schwefel oder Schwefeldämpfe mit Wasserstoff zusammen auf poröse Körper (Ziegeln etc.) leitet. — Durch Reduction von glühenden Schwefelmetallen durch Wasserstoff. — Durch Einwirkung von Säuren auf Schwefelmetalle. — Darstellung: durch Uebergiessung von Schwefeleisen mit verdünnter Schwefelsäure im Kipp'schen Apparat. — Ganz reinen Schwefelwasserstoff erhält man durch Erhitzen von Schwefelantimon mit conc. Schwefelsäure. — Eigenschaften: Farbloses, nach faulen Eiern riechendes Gas von der Dichte 16·99. Wasser löst sein 3—4-faches Volumen des Gases: „Schwefelwasserstoffwasser", das sämmtliche Eigenschaften des Gases besitzt. Das Gas verbrennt an der Luft mit bläulicher Flamme zu Wasser und Schwefeldioxyd; bei ungenügendem Sauerstoffzutritt scheidet sich freier Schwefel dabei ab. — In wässriger Lösung wird Schwefelwasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Sauerstoff sowie durch Halogene zersetzt, so dass sich Schwefel abscheidet. — Schwefelwasserstoff wird wegen seiner Affinität zu Sauerstoff als Reductionsmittel vielfach gebraucht. — Er stellt

eine schwache Säure dar: er röthet Lackmuspapier und bildet mit Basen salzartige Verbindungen. Metalle scheiden aus ihm Wasserstoff aus unter Bildung von Metallsulfiden. Mit den Oxyden und Hydroxyden der Metalle bildet er Metallsulfide (M̈eS) und Metallhydrosulfide (M̊eHS). Die Sulfide der Schwermetalle sind fast sämmtlich in Wasser unlöslich; daher werden Lösungen von Metallsalzen durch Schwefelwasserstoff gefällt (Schwefelblei ist schwarz, — Schwefelantimon orange, Schwefelcadmium gelb).

Schwefelwasserstoffsuperoxyd, H_2S_2. Entspricht dem Wasserstoffsuperoxyd. Entsteht aus Calciumhypersulfid und Salzsäure. Gelbe, ölige, in Wasser unlösliche, stinkende Flüssigkeit. Zersetzt sich allmählich schon bei niederer Temperatur in Schwefelwasserstoff und Schwefel.

Sauerstoffverbindungen des Schwefels. Schwefeldioxyd oder Schwefligsäureanhydrid, SO_2. Entsteht beim Verbrennen von Schwefel an der Luft und gibt sich durch den charakteristischen stechenden Geruch zu erkennen („Geruch nach angezündeten Schwefelhölzchen"). Farbloses Gas; Dichte 31·9. Verdichtet sich bei —15° zu einer farblosen Flüssigkeit, deren Verdunstung starke Kälte erzeugt. Wasser löst unter Wärmeentwickelung ca. 50 Volum des Gases; durch Erhitzen ist das letztere wieder vollständig auszutreiben. — Schwefeldioxyd hat grosse Affinität zu Sauerstoff, mit dem es sich leicht zu Schwefelsäure vereinigt; die Oxydation wird durch Halogene gefördert. Jodlösung wird durch Schwefeldioxyd entfärbt. — Durch seine Affinität zu Sauerstoff wirkt Schwefeldioxyd reducirend: Chromsäure wird zu Chromoxyd, Uebermangansäure zu Manganoxydul reducirt; organische Farbstoffe werden entfärbt (hierauf beruht das Bleichen von Wolle und Seide durch schweflige Säure).

Schweflige Säure, SO_3H_2, ist in freiem Zustand nicht bekannt, wird aber durch die Auflösung von Schwefeldioxyd in Wasser dargestellt. — Von der schwefligen Säure existiren zwei Reihen von Salzen: primäre (SO_3HK) und secundäre (SO_3K_2), die sog. Sulfite.

Schwefeltrioxyd, Schwefelsäureanhydrid, SO_3, entsteht durch Vereinigung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff. Man erhält es am besten durch Erhitzen von rauchender („Nordhäuser") Schwefelsäure in Form von weissen Dämpfen. Schwefeltrioxyd existirt in zwei polymeren Modificationen: die durch Abkühlen der Dämpfe erhaltene bildet eine asbestartige weisse Masse, die bei 16° schmilzt und bei 46° siedet. Beim Aufbewahren unter 25° geht sie in die andere, sog. feste Modification über, die oberhalb 50° schmilzt. — Schwefeltrioxyd raucht stark an der Luft und zieht energisch Wasserdampf an. In Wasser löst es sich unter starkem Zischen zu Schwefelsäure.

Schwefelsäure, *Acidum sulfuricum*, SO_4H_2. — Schwefelsäure entsteht durch Oxydation von Schwefel durch Salpetersäure. In der Grossindustrie wird Schwefelsäure nach dem sog. englischen Bleikammerprocess hergestellt: Schwefel oder Schwefelkies wird in Oefen verbrannt und das entstehende Schwefeldioxyd in grosse, aus Bleiplatten construirte Kammern geleitet, wo durch Einwirkung von Salpetersäure, Sauerstoff der Luft, und Wasserdämpfen Schwefelsäure gebildet wird, die sich auf dem Boden der Bleikammern ansammelt. Eine gewisse Menge Salpetersäure kann (theoretisch) eine unbegrenzte Menge Schwefeldioxyd in Schwefelsäure verwandeln. Man sucht daher die aus der Salpetersäure entstehenden Stickstoffoxyde wieder zu verwenden. Sie werden in dem sog. GAY-LUSSAC'schen Thurme wiedergewonnen, indem sie von, über Coaksstücke herabrieselnder Schwefelsäure, absorbirt werden. Die so entstehende „Nitrose Säure" wird in dem sog. Gloverthurm über feuerfeste Ziegeln geleitet. Hier strömen ihr aus den Schwefelöfen heisse Schwefeldioxydgase entgegen: durch diese wird die nitrose Säure denitrirt, und die frei werdenden Stickstoffoxyde werden wiederum zu neuer oxydirender Thätigkeit in die Bleikammern geführt. — Die in den Kammern gebildete sog. Kammersäure wird durch Eindampfen concentrirt, bis sie das spec.

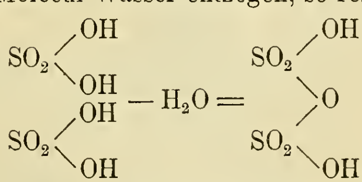
Gewicht 1·837 erreicht hat: sog. rohe englische Schwefelsäure, *Acidum sulfuricum crudum*, mit ca. 8% Wassergehalt. Durch Destillation bei 330° erhält man aus ihr fast reine Schwefelsäure: *Acidum sulfuricum purum* oder *destillatum*, mit ca. 1·5% Wasser. Kühlt man die letztere auf —35° ab, so scheiden sich weisse Krystalle ab, die bei + 10° schmelzen: Wasserfreie Schwefelsäure. Diese hat bei 15° C das spec. Gew. 1·8372; auf 40° erhitzt, lässt sie Dämpfe von Schwefeltrioxyd entweichen.

Die concentrirte Schwefelsäure stellt eine farb- und geruchlose, dicke, ölartige Flüssigkeit dar. Die officinelle Säure hat das spec. Gew. 1·836—1·840 und enthält in 100 Th. 94—98 Th. Schwefelsäure. Schwefelsäure absorbirt energisch Wasserdampf, wird daher zum Trocknen von Gasen viel verwendet. Sie mischt sich mit Wasser unter starker Erwärmung (man giesse daher beim Mischen nie Wasser in Säure, sondern Säure in dünnem Strahle in Wasser). Bei der Mischung von Schwefelsäure und Wasser findet Contraction statt.

Die Schwefelsäure vermag durch ihre Affinität zu Wasser vielen Substanzen Wasserstoff und Sauerstoff zu entziehen. Daher wirkt conc. Schwefelsäure verkohlend auf organische Substanzen (Holz, Papier, Zucker etc). — Schwefelsäure ist eine sehr starke Säure; sie scheidet die meisten anderen Säuren (Salzsäure, Salpetersäure) beim Erhitzen aus ihren Salzen aus. Sie löst fast alle Metalle unter Salzbildung, nur Blei und Platin werden nicht angegriffen. Ihre Salze heissen Sulfate. Charakteristisch ist das Baryumsalz der Schwefelsäure durch seine Unlöslichkeit in Wasser und Säuren. — Die Schwefelsäure findet vielfach technische und arzneiliche Anwendung.

Prüfung. Nach dem Verdünnen mit Wasser gibt Schwefelsäure mit Baryumnitratlösung einen weissen, in Säuren unlöslichen Niederschlag (Baryumsulfat). Wird 1 *ccm* eines erkalteten Gemisches aus 1 Raumtheile Schwefelsäure und 2 Raumtheilen Wasser in 3 *ccm* Zinnchlorürlösung gegossen, so darf im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten (Prüfung auf Arsen). Mit 5 Raumtheilen Weingeist vorsichtig verdünnt, soll die Schwefelsäure auch nach längerem Stehen nicht getrübt werden (weisse Trübung: Bleisulfat). 10 *ccm* der mit 5 Raumtheilen Wasser vermischten Säure dürfen, mit 3—4 Tropfen Kaliumpermanganatlösung versetzt, letztere in der Kälte nicht sogleich entfärben (sonst ist schweflige oder salpetrige Säure zugegen). Mit 20 Raumtheilen Wasser verdünnt, darf die Säure weder durch Schwefelwasserstoffwasser (dunkle Trübung: Blei, Kupfer), noch durch Silbernitratlösung (weisse Trübung: Salzsäure) verändert werden. 2 *ccm* der Säure, mit 1 *ccm* Ferrosulfatlösung überschichtet, dürfen eine gefärbte Zone nicht zeigen (Salpetersäure). 10 *ccm* einer mit Wasser verdünnten Schwefelsäure (1 = 20) dürfen durch Zusatz von 0·5 *ccm* Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort verändert werden (Eisen).

Pyroschwefelsäure oder Dischwefelsäure, $S_2O_7H_2$. Wird 2 Molecülen Schwefelsäure 1 Molecül Wasser entzogen, so resultirt Pyroschwefelsäure



Pyroschwefelsäure stellt demnach gleichzeitig eine zweibasische Säure und ein Anhydrid dar. Sie ist enthalten in der sog. rauchenden oder Nordhäuser Schwefelsäure (Vitriolöl), *Acidum sulfuricum fumans*. Dieselbe entsteht durch Erhitzen von Eisenvitriol; sie ist eine dicke, ölartige, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, vom spec. Gewicht 1·85—1·9. Kühlt man rauchende Schwefelsäure ab, so scheiden sich grosse farblose Krystalle von Pyroschwefelsäure ab. Erwärmt, zerfällt Dischwefelsäure in Schwefelsäure und Schwefeltrioxyd.

Thioschwefelsäure oder Unterschweflige Säure, $S_2O_3H_2$. Sie ist die erste der, mehrere Atome Schwefel enthaltenden, Polythionsäuren. Sie ist in freiem Zustande nicht bekannt, wohl aber ihre Salze: die unterschwefligsauren Salze oder Hyposulfite.

Natriumthiosulfat, Unterschwefligsaures Natrium, Natriumhyposulfit, $S_2O_3Na_2$, entsteht durch Kochen von neutralem Natriumsulfit mit Schwefel. In der Technik wird es als Nebenproduct bei der Sodabereitung gewonnen. Es krystallisirt mit 5 Molecülen H_2O; bei 100° verliert es sein Krystallwasser; bei weiterem Erhitzen zersetzt es sich in Natriumsulfat und Natriumpentasulfid. Es ist sehr leicht in Wasser löslich und zerfliesst an der Luft. Wie das Glaubersalz bildet es übersättigte Lösungen. — Natriumthiosulfat wirkt stark reducirend: Jod wird in Jodnatrium verwandelt (daher dient Natriumthiosulfat zur quantitativen Jodbestimmung); als „Antichlor" bindet es bei der künstlichen Bleiche das überschüssige Chlor. — In der Photographie wird es als Lösungsmittel der Halogenverbindungen des Silbers benützt. R. HEINZ.

Secrete und Körperflüssigkeiten. Der nachstehende Artikel wird sich über die normalen wie pathologischen Trans- und Exsudate, von eigentlichen Secreten nur über „Schweiss", „Talg", „Cerumen", „Thränen", „Sperma", verbreiten, da die wichtigsten der Secrete: „Verdauungssäfte" (Speichel, Schleim, Magensaft, Chymus, Galle, Pancreas- und Darmsaft), „Milch" und „Harn" in besonderen Artikeln (s. d.) behandelt werden.

Schweiss. Der Schweiss wird abgesondert von charakteristisch geformten Knäueldrüsen der Haut. Je nach der Vertheilung dieser Drüsen auf die Flächeneinheit wechselt an den verschiedenen Körpertheilen die Menge des abgeschiedenen Schweisses. Am stärksten ist die Schweissabsonderung an der Hohlhand, dann in abnehmendem Maasse an Fusssohle, Wange, Brust, Oberschenkel, Unterarm. Die rechte Körperhälfte secernirt mehr als die linke. Neben der Perspiratio sensibilis, die Schweiss in deutlichen Mengen liefert, existirt noch eine Perspiratio insensibilis, bei der das in mässigen Mengen beständig abgesonderte Wasser sammt den flüchtigen Bestandtheilen sofort wieder von der Hautoberfläche verdunstet. Diese Perspiratio insensibilis hat ihr Minimum früh morgens, steigt während des Vormittags und noch stärker am Nachmittag, sinkt gegen den Abend, steigt aber in der Nacht wieder, um vor Mitternacht ihr Maximum zu erreichen. — Die Perspiratio insensibilis wie sensibilis wird beeinflusst 1. von der Temperatur, 2. von dem Wassergehalt, 3. von dem Bewegungszustande der umgebenden Luft; weiterhin von dem Füllungszustand der Hautgefässe, von centralen oder peripheren Reizzuständen der der Secretion vorstehenden nervösen Apparate; schliesslich von dem Verhalten anderer, Wasser dem Körper entziehender Drüsen, der Nieren- und Darmthätigkeit.

Unter krankhaften Bedingungen kann Schweisssecretion vorkommen bei allen acutfieberhaften Krankheiten; von chronischen Krankheiten namentlich im Spätstadium der Tuberculose; abnormes Schwitzen kommt ferner vor bei leicht erregbarem Nervensystem, bei Blutarmuth, unter psychischen Einflüssen etc. Von Arzneimitteln, die die Schweisssecretion steigern, ist in erster Linie Pilocarpin zu nennen; vermindert oder aufgehoben wird sie durch Agaricin und Atropin. — Von Thieren vermögen zu schwitzen das Pferd, weniger das Rind; nur an der Vola beziehungsweise Planta schwitzen Affe, Katze, Igel; nicht zu schwitzen vermag Hund, Kaninchen, Ziege, Ratte, Maus.

Schweiss in grösserer Menge kann man vom Menschen reichlich durch ein Dampfbad hoher Temperatur erhalten, bei dem das niederträufelnde Secret in einer Metallwanne aufgefangen wird. — Von einzelnen Gliedern z. B. vom Arm kann man Schweiss sammeln, indem man ihn in einen durch Gummibinden an den Arm gedichteten Glascylinder steckt. — Enorme Mengen Schweiss erhält man auch durch eine Pilocarpin - Injection (FAVRE sammelte von einem Menschen im Dampfbade innerhalb $1^1/_2$ Stunde 2560 *g* Schweiss).

Der Schweiss enthält stets körperliche, meist mikroskopisch kleine Verunreinigungen; namentlich Fettkörnchen aus den Talgdrüsen der Haut und Epidermisschüppchen.

Die Reaction des Schweisses wird verschieden angegeben. Sie ist gewöhnlich sauer; doch rührt die saure Reaction von Fettsäuren aus dem zer-

setzten Hauttalg her. HOPPE-SEYLER erkennt dem Schweisse saure Reaction zu, und zwar verursacht durch saures Natriumphosphat. Andere Beobachter behaupten, nach gründlicher Reinigung und Entfettung der Haut zeige der Schweiss alkalische Reaction. FAVRE fand den reichlich und beständig strömenden Schweiss immer alkalisch.

Der normale Schweiss ist farblos, von einem eigenthümlichen, je nach den Körpertheilen wie nach dem Gesundheitszustand verschiedenem Geruch. Der Geschmack ist salzig. Die mittlere Dichtigkeit beträgt 1·004 bis 1·005.

Der Schweiss stellt eine sehr verdünnte wässerige Lösung hauptsächlich von Mineralsalzen dar, unter denen Chlornatrium überwiegt, gemischt mit etwas Chlorkalium, sowie Salzen organischer Säuren; er enthält ferner constant Harnstoff, des Weiteren Neutralfette, Cholestearin, flüchtige Fettsäuren, Kreatinin, aromatische Oxysäuren, Aetherschwefelsäuren von Phenol und Skatoxyl.

Eiweiss ist regelmässig im Schweiss der Pferde enthalten; beim Menschen fand es LEUBE nach heissen Bädern, bei Morbus Brightii, nach Pilocarpingebrauch.

Es folgen einige Analysen nach FAVRE, SCHÖTTIN, FUNKE. (Die Zahlen beziehen sich auf 1000 *ccm* Schweiss. — FAVRE sammelte den Schweiss vom ganzen Menschen, SCHÖTTIN und FUNKE von einzelnen Gliedern.)

	FAVRE	SCHÖTTIN	FUNKE
In Aqua destillata lösliche Theile:			
Chlornatrium	2·230	3·6	4·36 (Chlornatrium bis Erdphosphate)
Chlorkalium	0·244	—	
Sulfate der Alkalien	0·012	1·31 (Sulfate und Phosphate)	
Phosphate der Alkalien	Spuren		
Albuminate	0·005	—	
In Aqua destillata unlöslich, in angesäuertem Wasser löslich:			
Erdphosphate	Spuren	0·39	
In Alkohol löslich:			
Lactate der Alkalien	0·317	11·30 (Lactate bis Fette)	7·24 wovon 1·55 Harnstoff (Lactate bis Fette)
Sudorate der Alkalien	1·562		
Harnstoff	0·043		
Fette	0·014		
Unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkohol:			
Epithelien etc.	Spuren	4·20	2·49
Wasser	995·573	977·40	988·40

ARGUTINSKY fand bei zwei Dampfbadversuchen von je $1/2$ beziehungsweise $3/4$ Stunden in einer Menge von 225 beziehungsweise 330 *ccm* Schweiss einen Harnstoffgehalt von 1·61 beziehungsweise 1·24 p. m. — Nach FAVRE secernirt ein Erwachsener in 24 Stunden im Schweiss nur 0·04 Harnstoff. — nach FUNKE, 1·3 *g* — ausnahmsweise sogar bis 10 *g*.

Mit dem Schweiss werden eine ganz bedeutende Menge Salze aus dem Körper ausgeführt. Interessant ist die Vergleichung der festen Bestandtheile des Schweisses mit denen des Urins. FAVRE untersuchte den Schweiss und den Urin desselben Individuums. Er fand in 1000 Theilen:

	Schweiss	Urin
Chloride	34·64	57·02
Sulfate	0·16	21·77
Phosphate	Spuren	5·38
Alkali (auf Natrium berechnet)	4·18	2·49
Organische Substanzen	22·92	139·65

Nach KAST ist das Verhältnis der Salze im Schweiss gegenüber dem Urin:

	Chlor		Phosphate	Sulfate
im Schweiss	1	:	0·0015	0·009
im Urin	1	:	0·1320	0·397

Da der Erwachsene täglich 700—900 *ccm* Schweiss durch Perspiratio sensibilis und insensibilis ausscheidet, so ergibt sich ein ganz beträchtlicher Verlust an Salzen.

Die festen Bestandtheile des Schweisses ergeben nach ihrer Veraschung auf 100 Theile Asche:

Natriumchlorid	38·54
Kaliumchlorid	16·02
Kaliumcarbonat	31·82
Kaliumsulfat	11·76

Von Gasen enthält der Schweiss Kohlensäure absorbirt, daneben etwas Stickstoff.

Der Schweiss verschiedener Körperstellen kann sehr verschieden sein. FUNKE fand in dem Fussschweiss eines Menschen 4 *g* Asche, in dem von den Armen secernirten Schweiss nur 2·4 *g*. — Manche Schweisse haben einen sehr unangenehmen Geruch, verursacht durch flüchtige Fettsäuren (Buttersäure) oder Fettsäureäther (von Valerian-, Capronsäure u. s. w.) oder flüchtige Basen (Trimethylamin und Aehnl.).

Eine ganze Anzahl Stoffe, Riechstoffe wie Arzneimittel, gehen in den Schweiss über; von ersteren z. B. Knoblauch, Asa fötida; von letzteren: Benzoësäure, Hippursäure, Zimmt-, Weinstein-, Bernsteinsäure, Jodkalium, Chinin, Quecksilberchlorid, arsenige und Arsensäure; nach dem Einnehmen von arsenigsaurem Eisen wird Eisen im Harne, arsenige Säure im Schweiss gefunden; Quecksilberjodid wird als Chlorid gefunden, indem das Jod in den Speichel übergeht.

Absonderung von gefärbtem Schweiss (Chromhydrose) ist zuweilen beobachtet worden; zuweilen hat man den Schweiss von Indigo, ferner von Pyocyanin, wie von Ferrophosphat gefärbt gesehen.

Unter pathologischen Verhältnissen findet man im Schweisse folgende Stoffe: Zucker bei Diabetes, Harnsäure bei Gicht, Cystin bei Cystinurie, Harnstoff bei Urämie (im urämischen Zustande bei Cholera findet man harnstoff auf der Haut auskrystallisirt).

Talg, Hauttalg. — Der Hauttalg wird von den Talgdrüsen geliefert, einfach-acinösen Drüsen, die zu 1 bis 3 in den Haarbalg münden. Von Haar-freien Stellen besitzen Talgdrüsen die Glans, das Präputium, die Labia minora, der rothe Lippensaum. Die grössten Talgdrüsen finden sich an Nase und Labien; sie fehlen an Vola manus und Planta pedis. — Das Secret der Talgdrüsen ist, frisch abgesondert ölig, erstarrt aber bald zu einer schmierigen Masse. Ihre Zusammensetzung ist nach Individuum wie nach Körpertheil verschieden. Der Hauttalg enthält Epithelschuppen, Fetttröpfchen, ganze fetterfüllte Zellen, Oleïn, Margarin, Oleate und Margarate, Cholestearin; Chloride und Phosphate der Alkalien wie Erdalkalien, Ammoniaksalze, riechende Bestandtheile u. s. w. HOPPE-SEYLER fand im Hauttalg einen Caseïnähnlichen Stoff nebst Fett und Albumin.

Die *Vernix caseosa*, die die Haut des Neugeborenen überzieht, ist ein schmieriges Gemisch von Hauttalg und Epidermiszellen (enthält 47·5% Fett).

Aehnlich verhält sich das *Smegma praeputii* (mit 52·8% Fett), in welchem eine Ammoniakseife vorkommt. Im Smegma des Pferdes finden sich Hippursäure, Benzoësäure und Calciumoxalat.

Nachstehende Analysen stammen von SCHMIDT (I) beziehungsweise LEHMANN (II):

	I. Hauttalg (aus einer Hautcyste)	II. Smegma präputii
Wasser	317·0	—
Epithelien und Proteïnsubstanzen	617·5	56
Fette, Fettsäuren und Ammoniaksalze	41·6	528
Butter-, Valerian-, Capronsäure	12·1	—
Alkoholauszug	—	74
Wasserauszug	—	61
Asche	11·8	—

Ohrenschmalz, Cerumen. — Der Ohrenschmalz ist ein Gemisch der Ohrenschmalzdrüsen und der Talgdrüsen des äusseren Gehörganges. Erstere sind knäuelförmige Drüsen, den Schweissdrüsen ähnlich, liefern aber ein Fette, Fettseifen und proteïnartige Stoffe enthaltendes Secret. Es enthält ferner einen rothbräunlichen, in Alkohol löslichen, bitterschmeckenden Stoff, Kaliumseifen, Kalkphosphat etc.

Die nachstehenden Analysen stammen von Petrequin und Chevalier:

Cerumen vom	Mensch	Schwein	Esel	Pferd	Hammel
Wasser	10·0	10·1	12·5	3·9	10·3
Fette Bestandtheile	26·0	30·0	38·7	38·7	15·0
In Alkohol lösliche Stoffe	38·0	5·1	17·5	9·2	4·3
In Wasser lösliche Stoffe	14·0	17·9	16·3	20·4	19·4
Unlöslicher Rückstand	12·0	36·9	25·0	27·8	50·0

Thränen. Die Thränenflüssigkeit wird abgesondert von den — der Parotis im Bau gleichenden — Thränendrüsen. Die Thränen befeuchten den Bulbus, schützen ihn dadurch vor Vertrocknung, und schwemmen kleinere Partikel hinweg. Die gewöhnliche Absonderung im wachen Zustande erfolgt wohl reflectorisch durch Erregung der vorderen Bulbusfläche (durch Luft, durch Verdunstung der Thränen). — Die Thränen bilden eine alkalische Flüssigkeit von salzigem Geschmack. Sie zeigen mikroskopisch vereinzelte Epithelien und Schleimkügelchen. Bei der Verdunstung hinterlassen sie 18 p. m. feste Stoffe. Ihre organischen Bestandtheile bestehen aus etwas Schleim und Globulin. In Wasser getropft, erzeugen sie sofort eine Trübung (Globulin?). Sie enthalten ferner Spuren von Fett und eine gelbliche, stickstoffhaltige Substanz (von den Meibom'schen Drüsen, gewöhnlichen Talgdrüsen, die das Ueberfliessen der Thränen über den Lidrand verhindern.) — Von anorganischen Salzen enthalten die Thränen hauptsächlich Chlornatrium, daneben Phosphate von Alkalien und Erdalkalien. Nach v. Frerichs u. A. enthalten 100 Theile Thränen 98 bis 99 Wasser, 1·46 organische Substanz (0·1 Albumin nebst Mucin, 0·1 Epithelien), 0·4—0·8 Salze (vorwiegend Kochsalz).

Die folgenden Analysen stammen von Lerch (I) und Maguard II:

	I	II
Wasser	982·0	981·0
Albumin mit Spuren von Mucin und Fett	5·0	14·6
Chlornatrium	13·0	4·2
Andere Mineralsalze	0·2	

Samenflüssigkeit. — Die Samenflüssigkeit setzt sich zusammen aus dem Secret der Samenbläschen, der Prostata, und der Cowper'schen Drüsen. — Die in den Harnröhrencanal einmündenden Cowper'schen Drüsen liefern ein durchsichtiges, fadenziehendes, alkalisches, salzreiches Secret.

Das Prostatasecret ist milchig, und von meist alkalischer Reaction, enthält 98—98·5% Wasser, 0·5—1·1% einer albuminoiden, Caseïn ähnlichen Substanz, von Salzen namentlich Chlornatrium schliesslich eine krystallisirende Verbindung von Phosphorsäure mit einer Base C_2H_5N, Aethylenimin. Bei längerem Stehen der Samenflüssigkeit scheidet sich diese Verbindung in läng-

lichen, an den Enden verjüngten rhomboedrischen Krystallen (BÖTTCHER'sche Krystalle) aus. Diese Krystalle sind identisch mit den sogenannten CHARCOT'schen Krystallen. Die Base wird als Spermin bezeichnet. Sie ertheilt der Samenflüssigkeit ihren eigenthümlichen Geruch.

Die Spermaflüssigkeit ist demnach ein complicirt zusammengesetzter Körper. Seinen wesentlichen Bestandtheil bilden die körperlichen Bestandtheile, die Spermatozoën. Die Spermatozoën zeigen eine grosse Resistenz gegen chemische Agentien. Sie lösen sich nicht vollständig in concentrirter Schwefelsäure, Salpetersäure, Essigsäure oder siedender Sodalösung. Von siedender Aetzkalilösung werden sie gelöst. Sie widerstehen der Fäulnis, und nach dem Eintrocknen können sie unter Erhaltung ihrer Form von 1% Kochsalzlösung aufgeweicht werden. Bei vorsichtigem Erhitzen kann man nach dem Glühen eine Asche erhalten, in welcher die Formen der Spermatozoën noch erhalten sind. Die Menge der Asche ist ungefähr 50 p. m., und besteht zu 75% aus Kaliumphosphat. — Die Bewegungsfähigkeit der Spermatozoën hält sehr lange an: in der Leiche Tage, im Uterussecret über eine Woche. Saure Flüssigkeiten heben die Bewegung sofort auf, ebenso stark alkalische, aber auch schon destillirtes Wasser. — Die Spermatozoën vom Stier enthalten nach MIESCHER's Untersuchungen Lecithin und Nucleïn, aber kein Cerebrin. Die Köpfe der Samenfäden enthalten Nucleïn, ferner Eiweiss und eine schwefelhaltige Substanz. Die Schwänze lösen sich in Pepsinchlorwasserstoffsäure bei genügend langer Einwirkung. Der Stiersame enthält kein Adenin, aber Xanthin, Hypoxanthin und Guanin. — Die Spermatozoën des Lachses enthalten 219 p. m. Nucleïn, 268 p. m. Protamin, 103 Albuminstoffe, 75 Lecithin, 60—80 Guanin und Sarkin, 22 Cholestearin, 45 Fett. Im Sperma vom Karpfen findet sich kein Guanin, aber Adenin, Xanthin und Hypoxanthin.

Das Sperma stellt eine nicht homogene milchige Flüssigkeit dar, in der dichtere, weissliche Flocken von Spermatozoënmassen herumschwimmen. Der Geruch ist ein charakteristischer; er soll durch Umwandlung des Spermins (aus dem Prostatasecrete) im Moment der Ejaculation entstehen. In Wasser gebracht, sinkt das Sperma zu Boden; ein Theil löst sich auf, ein anderer coagulirt zu elastischen, resistenten Flocken. — Das Sperma reagirt neutral oder alkalisch; es enthält circa 82% Wasser, ferner Serumalbumin, Alkalialbuminat, Pepton und Propepton, Nucleïn, Lecithin, Cholestearin, Fette, Salze (neben Chloriden namentlich phosphorsaure Alkalien und Erden).

Analysen des Sperma nach KÖLLICKER und VAUQUELIN:

	Mensch	Pferd	Stier
Wasser	90	81	82·1
Albuminoide und Extractstoffe	6 (zusammen mit Aetherextract)	16·45	15·3
Aetherextract		—	2·2
Mineralische Bestandtheile	4	1·61	2·6

Analyse des Sperma vom Karpfen nach GOBLEY:

Wasser	
Albuminoide und körperliche Bestandtheile	78·20
Lecithin	20·24
Cerebrin	1·01
Cholestearin	0·21
Fette	2·12
Extractstoffe	0·36
Ammoniaksalz (Trimethylamin)	0·05
Chloride der Alkalien	0·38
Sulfate der Alkalien	0·14
Magnesia- und Kalk-Phosphat	0·52

Lymphe und Chylus. In den Spalten der Gewebe — auch solcher, die der Blutgefässe entbehren, circulirt die Lymphe. Es ist dies eine, dem Blutplasma sehr ähnlich zusammengesetzte, Flüssigkeit. Aus den mit Endothel ausgekleideten Gewebsspalten entstehen feine dünnwandige Gefässe, die sich zu grösseren Stämmen, schliesslich zum Ductus thoracicus vereinigen, durch den sich die Lymphe in die Vena jugularis ergiesst. Ein ganz besonderes Lymphgefässgebiet, nämlich das des gesammten Intestinaltractus bilden die Chylusgefässe, die die aus dem Magendarmcanal resorbirten fettreichen Säfte den Hauptlymphstämmen zuführen. — Die Lymphe stammt unzweifelhaft aus dem Blutplasma. Jedoch entsteht sie aus diesem nicht durch einen einfachen Filtrationsprocess; vielmehr ist die Lymphbildung, wie HEIDENHAIN gezeigt hat, ein vitaler Process, indem die Endothelzellen der Lymphspalten, ähnlich den Drüsenzellen, die Lymphe abscheiden. Gewisse Stoffe und zwar auch solche, die den Blutdruck herabsetzen, vermögen die Lymphabsonderung beträchtlich zu steigern („Lymphagoga“ z. B. Pepton, Blutegelferment etc.) — Die Function der alle Gewebe durchströmmenden Lymphe ist eine verschiedene: Die Lymphgefässe wirken zunächst als Drainageapparat, indem sie die das Gewebe durchströmende Flüssigkeit sammeln und dem Blute wieder zurückführen. Finden sich an einer Stelle fremde Substanzen oder pathologische Producte, so werden diese durch den Lymphstrom centripetal weitergeführt und in den allgemeinen Blutstrom gebracht. Die Lymphgefässe wirken also in hervorragendem Maasse resorbirend. — Indem fernerhin weite Lymphspalten die Schläuche und Trauben der Drüsen umgeben, liefern sie gleichsam Reservoire, aus denen die secernirenden Zellen direct ihr Secret entnehmen. — Für blutgefässleere Gewebe, Cornea, Knorpel etc. stellt schliesslich die Lymphe die Ernährungsflüssigkeit dar. — Die Chylusgefässe sind vorwiegend resorbirend; sie sind namentlich nach der Mahlzeit durch reichlichen Gehalt an Fetttröpfchen weiss gefärbt.

Die Lymphe ist, wie erwähnt, dem Blutplasma sehr ähnlich zusammengesetzt. Von festen Bestandtheilen enthält sie neben Fetttröpfchen und amorphen Körnchen die mit den Leucocyten des Blutes identischen Lymphzellen. Nach dem Durchtritt durch eine Lymphdrüse nimmt der Leucocytengehalt in der Lymphe zu. Im Durchschnitt sind ungefähr 8000 Lymphzellen im Cubikmillimeter Lymphe enthalten. — In pathologischen Fällen treten vereinzelte rothe Blutkörperchen in die Lymphbahnen über; es können auch durch in den Venen herrschendem hohen Druck rothe Blutkörperchen in die Enden der grossen Lymphstämme hinübergepresst werden.

Die Lymphe ist vor dem Durchtreten durch Lymphdrüsen klar und durchsichtig, nach dem Durchtreten durch grösseren Körperchengehalt weisslich trübe. Ihr Geruch ist ähnlich dem des Blutes. Ihr Geschmack ist salzig. Das specifische Gewicht schwankt zwischen 1·015 und 1·045. Lymphe gerinnt spontan, jedoch nur sehr langsam und spärlich, was von dem geringen Gehalt an Fibrinregeneratoren abhängt. — Die Lymphe unterscheidet sich von dem Blutplasma nur durch ihren geringeren Gehalt an Eiweiss. Sie enthält wie dieses Serumalbumin, Serumglobulin, Fibrinogen und Fibrinferment. In 1000 Theilen sind 30—55 Theile fällbare, und 2 bis 3 Theile nicht fällbare Eiweissstoffe (Pepton, Albumosen) enthalten. — Die Lymphe enthält ferner Fette, Fettseifen, Fettsäuren (bis 30 p. m.), Lecithin, Cholestearin, Harnstoff (0·12—0·28 p. m.), Zucker (ebensoviel wie das Blutserum, mehr wie das Blut, indem die rothen Blutkörperchen keinen Zucker enthalten), schliesslich Salze, namentlich Chlornatrium und Phosphate. — Der Chylus ist in den Anfängen der Chylusgefässe zellenarm, nach dem Durchgang durch die Mesenterialdrüsen reicher an Leucocyten. Nach der Mahlzeit ist der Gehalt an festem Eiweiss, sowie an Fett vermehrt. Der Chylus enthält ferner Zucker (bis 2%), Pepton, diastatisches Ferment (aus dem Darmsaft

resorbirt), Harnstoff, Leucin. — Die Gase der Lymphe (vom Hund) enthalten Spuren von Sauerstoff, 37·4—53·1 Vol. % Kohlensäure, 1·6% Stickstoff. Die Hauptmasse der CO_2 scheint chemisch gebunden zu sein. Die Tension der Kohlensäure ist geringer als im venösen, grösser als im arteriellen Blut.

Analysen von menschlicher Lymphe (aus einer Lymphfistel am Schenkel) ergaben:

Wasser	98·63
Feste Stoffe	1·37
Fibrin	0·11
Albumin	0·14
Alkalialbuminat	0·09
Extractivstoffe	—
Harnstoff, Leucin	1·05
Salze	0·88

Kohlensäure 70 Vol %
Davon 50% auspumpbar,
90% durch Säurezusatz erhalten.

100 Theile Lymphasche enthielten:

Chlornatrium	74·48%	Kalk	0·98	Schwefelsäure	1·28
Natron	10·36	Magnesia	0·27	Kohlensäure	8·21
Kali	3·26	Phosphorsäure	1·04	Eisenoxyd	0·06

Der Chylus eines Hingerichteten enthielt:

Wasser	90·5%		
feste Stoffe	9·5	Eiweiss	7·1
		Fette	0·9
Extractivstoffe	1·0		
Salze	0·4		

Analysen von Plasma und von Lymphe (vom Menschen) ergaben (in 1000 Theilen):

	Plasma	Lymphe
Wasser	902·90	986·34
Fibrin	4·05	1·07
Andere Albuminoide	78·84	2·30
Extractivstoffe	5·66	1·31
Salze	8·55	8·78

An Harnstoff fand WURTZ in Blut Lymphe Chylus (in 100 Theilen):

		Blut	Lymphe	Chylus
von	Hund	0·009	0·016	——
	Kuh	0·019	0·019	0·019
	Pferd	——	0·012	——
	Stier	——	0·021	0·019

Seröse Flüssigkeiten. — Die serösen Flüssigkeiten (Pericardial-, Pleural-, Peritoneal-Flüssigkeit etc.) entstehen — sei es durch Filtration, sei es durch vitale Secretionsprocesse — aus dem Plasma des Blutes. Sie sind deshalb dem Blutplasma beziehungsweise dem Lymphserum sehr ähnlich zusammengesetzt. Sie enthalten demgemäss Fibrinogen, Serumglobulin, Kreatin, Harnstoff, Harnsäure, Tyrosin, Leucin, Fette, Cholestearin, schliesslich 4—6 pm anorganische — mit denen des Blutplasmas übereinstimmende Salze. — Alle serösen Flüssigkeiten, mit Ausnahme der Cerebrospinalflüssigkeit, werden durch die Hitze coagulirt. — Stark entzündliche Transsudate können zuweilen von selbst gerinnen; im Allgemeinen gerinnen die serösen Flüssigkeiten erst auf Zusatz von Fibrinferment, oder von Fibrinferment enthaltenden Flüssigkeiten.

Pericardialflüssigkeit. Citronengelbe, leicht klebrige, nicht fadenziehende Flüssigkeit von schwach alkalischer Reaction. Sie enthält von allen serösen Flüssigkeiten den grössten Procentsatz von Fibrinogen; sie kann 2—3% Eiweissstoffe enthalten.

Analysen vom Pferd und von (hingerichteten) Menschen ergaben:

	Pferd	Mensch	Mensch
Wasser	957·95	955·1	989·4
Fibrinogen	0·26	8·0	0·0
Serumglobulin	11·60	24·7	8·8
Serumalbumin	15·98		
Extractivstoffe	2·43	12·7	0·9
Salze	13·77	6·7	0·9

Bei Albuminurie steigt der Eiweissgehalt bis 3·5%. Bei Diabetes findet sich Zucker.

Pleural-Flüssigkeit. Durchsichtige, citronengelbe, etwas klebrige, sehr schwach alkalische Flüssigkeit. Im Normalzustand ist die Menge der Pleuralflüssigkeit eine sehr geringe. — Im pathologischen Zustand ist die Menge stark vermehrt. Die Reaction ist dann deutlich alkalisch. Beim Verlassen des Pleuralraums gerinnt die Flüssigkeit, namentlich bei acuter Pleuritis. Sie enthält an körperlichen Bestandtheilen zahlreiche weisse, — je nach der krankhaften Affection (Tuberculose, Krebs) auch rothe Blutkörperchen, Fetttröpfchen, Krystalle von Cholestearin, Fibrin, amorphe Massen. Der Eiweissgehalt schwankt bei Entzündungen zwischen 3 und 5·5%. Bei Hydrothorax ist er geringer: 1·5—2·5%. Fibrinogen ist in Hydrothoraxflüssigkeit nur sehr wenig, in entzündlichen Transsudaten bis höchstens 0·5% enthalten. Es fanden sich bei

	Acuter Pleuritis I	Acuter Pleuritis II	Chronischer Pleuritis I	Chronischer Pleuritis II	Hydrothorax I	Hydrothorax II
Wasser	937.60	938·01	947·90	933·80	975·54	958·70
Organische Stoffe	54·40	53·84	43·40	58·20	15·56	32·30
Fibrin	0·09	1·18	0·00	0·00	0·11	0·19
Anorganische Stoffe	8·06	8·15	8·70	8·00	8·90	9·00
Die Dichtigkeit betrug	1·022	1·02	1·018	1·02	1·010	0·015

Peritonealflüssigkeit. Gelbliche, nicht fadenziehende, leicht alkalische Flüssigkeit. Sie gerinnt zuweilen durch Hitze nicht. Essigsäure erzeugt einen Niederschlag. Sie gerinnt nicht spontan. — Beim Ascites variirt die Dichte von 1·005 bis 1·024; die Farbe ist gelblich grünlich oder röthlich, der Geruch fade, die Reaction neutral oder alkalisch; der Trockenrückstand beträgt 2 bis 9%. Eiweisstoffe sind 0·74 bis 4% enthalten; Entzündungen steigern den Eiweissgehalt. Neben Fibrinogen findet sich zuweilen Mucin, das die Flüssigkeit fadenziehend macht, ferner Allantoin, Cholestearin, Harnsäure, Harnstoff, Xanthin, Kreatin, Mineralsalze. Zucker ist fast regelmässig vorhanden; bei Lebercirrhose 0·15 bis 0·233%.

Analysen von Ascitesflüssigkeit bei

	Ovarialkrebs	Lebercirrhose	Albuminurie
Wasser	946·50	978·20	978·00
Albumin	19·40	11·51	0·93
Serumglobulin	18·85	0·93	
Mucin	0·95	1·05	——
Fett und Cholestearin	1·25	0·14	1·00
Extractivstoffe			2·00
Harnstoff			1·20
Lösliche Salze	5·52	8·20	8·00
Unlösliche Salze	7·53		
Dichte	1·018	1·012	—

Von Gasen fanden sich 95·2 *ccm* freie, 48·8 *ccm* gebundene Kohlensäure, 21·10 *ccm* Stickstoff, 0·14 *ccm* Sauerstoff in 1 Liter Flüssigkeit.

Bei Herabsetzung der Nierenthätigkeit ist der Harnstoffgehalt vermehrt. Bei Entzündungen steigt der Eiweissgehalt. Derselbe beträgt bei

Hydrämie und Nephritis	0·03	bis	0·40%
Verschluss der Vena portae	0·37	—	2·68%
Herzerkrankungen	0·84	—	2·30%
Peritonealkrebs	2·71	—	3·51%

Hydrocele-Flüssigkeit. Dieselbe ist durchsichtig, gelblich, etwas klebrig; sie gerinnt nicht spontan, wenn sie frei von Blutkörperchen ist. Die Dichte beträgt 1·016—1·022. Sie enthält 1—6% Albumin, eine beträchtliche Menge Fibrinogen, zahlreiche Cholestearintafeln, Bernsteinsäure, Harnstoff, aus der Galle herstammende färbende Stoffe, Inosit, Fetttröpfchen, eventuell weisse oder rothe Blutkörperchen.

Analysen der Hydroceleflüssigkeit:

	I	II	III
Wasser	917·00	952·20	931·10
Albumin Serumglobulin	52·10	20·68 11·36	38·40 15·34
Mucose	—	0·40	0·93
Fett Cholestearin	0·70	1·54 (Fett, Cholestearin, Andere Extractivstoffe)	0·57 (Fett, Cholestearin, Andere Extractivstoffe)
Andere Extractivstoffe	6·40		
Lösliche Salze Unlösliche Salze	8·30	13·86	8·21 5·45
Dichte	—	1·020	1·022

Cerebrospinal-Flüssigkeit. Durchsichtige, nicht coagulirbare, nicht gerinnbare, leicht alkalische Flüssigkeit; Dichte im Mittel 1·005. Sie enthält kein Albumin, kein Fibrinogen, sondern 0·1—0·2% Serumglobulin, ferner Propeptone und Albumosen, Spuren von Fett und Cholestearin, zuweilen Harnstoff, schliesslich eine FEHLING'sche Lösung reducirende, aber nicht polarisirende, nicht vergährende, nicht Osazone bildende Substanz, das Pyrocatechin. Bei Hydrocephalie soll qualitativ keine Aenderung stattfinden; bei entzündlichen Processen findet sich Serumalbumin und Serumglobulin.

Die Analyse ergibt:

	I	II
Wasser	987·00	986·54
Albumin	1·10	1·10
Fett	0·09	0·05 (Fett, Cholestearin)
Cholestearin	0·21	
Extractivstoffe Milchsaures Natrium	2·75	2·23
Chlorkalium und Chlornatrium	6·14	7·87
Erdphosphate	0·10	0·10
Schwefelsaures Kalium und Natrium	0·20	0·11 (Schwefelsaures Kalium und Natrium, Salmiak)
Salmiak	—	

Amnionflüssigkeit. Die Amnionflüssigkeit ist in den ersten Monaten klar und durchsichtig, später wird sie gelblich und trüb. Der Geruch ist fade, der Geschmack salzig; die Dichte variirt zwischen 1·002 und 1·030. Ruhigstehen gelassen, lässt sie Epithelien, Fettkörnchen und Schleimmassen absetzen. Eiweiss ist, namentlich in den ersten Monaten, reichlich enthalten; ferner findet sich Glycose, die verschwindet, sobald sich in der Leber Glycogen zu bilden anfängt. Es finden sich ferner Spuren von Harnstoff und Kreatin. Kurz vor der Geburt verschwinden die Extractivstoffe.

Analysen:

	6 Monate der Schwangerschaft	Ende der Schwangerschaft
Wasser	984·60	989·25
Albumin	4·71	2·25
Mucin Peptone und Albumosen Glycose	2·04	1·211
Harnstoff	0·16	0·386
Fette	0·19	0·253
Kochsalz	6·59	5·22
Natriumphosphat	1·709	1·43
Sulfate	Spuren	Spuren
Kalium und Calciumsalze	—	—
Summe der löslichen Substanzen in 1 Liter	15·40	10·75
Dichte	1·005	1·006

Allantois-Flüssigkeit. Die mit der Blase des Fötus durch den Urachus verbundene Allantoisblase ist während der ersten Monate der Schwangerschaft erfüllt von der Allantoisflüssigkeit. Dieselbe enthält Allantoin, $C_4H_6N_4O_2$ (Glyoxylureïd), ein Albumin, Chlornatrium, Alkalilactat, Phosphate, Zucker (bei Herbivoren.) Mit der Entwickelung des Fötus verschwindet das Eiweiss; die Flüssigkeit wird gummiartig, gelblich oder röthlich, aber bleibt klar; sie reagirt stets alkalisch.

Analysen von:

	Hammel, 5. Woche	Kuh 12. Woche
Wasser	98·98	98·86
Organische Substanzen	0·65	2·34
Anorganische Substanzen	0·37	0·80
—	—	—
Albumin	—	—
Zucker	0·24	0·61
Harnstoff	0·40	0·65
Phosphorsäure	0·005	0·022
Schwefelsäure	0·005	0·097

Ovariencysten-Flüssigkeit. Dieselbe ist meist von viskoser oder colloider Beschaffenheit, häufig von brauner Farbe; die Dichte beträgt 1·010 bis 1·038. Sie enthält Albumin, Serumglobulin, Fibrinogen, eine Mucin ähnliche Substanz, nie Peptone; die Proteïnstoffe können 0·9 bis 11% ausmachen. Es findet sich ferner reichlich das Colloidin, kein Albuminoid, vielmehr eine dem Tyrosin verwandte Substanz. Häufig finden sich Cholestearintafeln. Der feste Rückstand beträgt 2 bis 12%, die anorganischen Salze 0·6 bis 0·9%.

Humor aqueus. Klare alkalische Flüssigkeit von 1·003 bis 1·009 spec. Gew. Enthält im Mittel 1·3% feste Stoffe, davon an Eiweiss (Serumalbumin und Globulin) nur 0·08 bis 0·12%; ferner eine reducirende, nicht zuckerartige, eine weitere rechtsdrehende Substanz, schliesslich Paramilchsäure.

Synovia. Gelbliche, klare oder durch zerfallene Endothelien etc. getrübte, klebrige, fadenziehende, alkalische Flüssigkeit. Enthält Eiweiss, Salze und ein Mucin- ähnliches Nucleoalbumin. Die Zusammensetzung der Synovia wechselt mit der Ruhe und Bewegung. Es ergaben die Analysen der Synovia von einem

	im Stall gemästeten Ochsen	auf die Weide getriebenen Ochsen
Wasser	969·9	948·5
Feste Stoffe	30·1	51·5
Mucin ähnlicher Stoff	2·4	5·6
Albumin und Extractivstoffe	15·7	35·1
Fett	0·6	0·7
Salze	11·3	9·9

Transsudate und Exsudate. Die Transsudate sind im Allgemeinen arm an Leucocyten und liefern fast kein Fibrin, die Exsudate sind reich an Leucocyten und liefern reichlich Fibrin. Die Transsudate und Exsudate stammen aus der Blutflüssigkeit. Demgemäss stimmt der Gehalt an Salzen und Extractivstoffen bei beiden ungefähr überein, der Gehalt an Eiweiss ist etwas geringer als der des Blutplasmas.

Oedemflüssigkeit. Die Oedem- oder Anasarcaflüssigkeit ist meist sehr arm an festen Stoffen; spec. Gew. 1·005—1·100; der Eiweissgehalt beträgt 0·1 bis 0·8%; ein Eiweissgehalt von weniger als 0·1% deutet auf schwere Nierenschädigung (Amyloidentartung). Fibrinogen fehlt. Harnstoff ist regelmässig vorhanden (0·1—0·2%); ferner findet sich zuweilen eine reducirende Substanz.

Analysen ergaben:

	I	II
Wasser	975·20	982·17
Albumin	5·42	3·64
Fette, Extractivstoffe, Harnstoff	3·76	5·19
Salze	15·62	9·00

Vesicatorblaseninhalt. Ambragelbe, meist klebrige, klare oder trübe, alkalische Flüssigkeit; reich an Eiweiss; enthält Fibrinogen und vermag daher zu gerinnen; enthält ferner eine reducirende Substanz. Die Variola-, Ekthyma-, Impetigo-Pusteln enthalten eine alkalische, fibrinogenhaltige, eiweissreiche Flüssigkeit und reichliche — meist sehr kleine — Leucocyten.

Eiter. Der Eiter stellt ein Gemenge von aus den Blutgefässen diffundirter seröser Flüssigkeit: dem Eiterserum, und ausgetretenen weissen Blutkörperchen mit Zerfallsproducten und verwandelten Zellen des umgebenden Gewebes (Eiterkörperchen) dar. Er ist eine gelbgraue oder graugrünliche, rahmähnliche Masse von fadem Geruch und Geschmack; je nach dem Gehalt an Zellen ist er dünn- oder dickflüssig. Das spec. Gew. schwankt zwischen 1·020 und 1·040, beträgt aber meistens ca. 1·030—1·033. Frischer Eiter reagirt stets alkalisch; doch kann er durch Zersetzung sauer oder andererseits ammoniakalisch werden. Eiter gerinnt weder spontan, noch nach Zusatz von Fibrinferment.

Das Eiterserum verhält sich ähnlich dem Blutserum; daneben enthält es aus aufgelösten Zellen stammendes Nucleoalbumin (älteres Pyin). Das Eiterserum enthält im Gegensatz zu Blutserum kein Fibrinferment.

Analysen ergaben:

	I	II
Wasser	913·7	905·65
Feste Stoffe	86·3	94·35
Eiweisstoffe	63·23	77·21
Lecithin	1·50	0·56
Fett	0·26	0·29
Cholestearin	0·53	0·87
Alkoholextract	1·52	0·73
Wasserextract	11·53	6·92
Anorganische Stoffe	8·73	7·78

Die Asche enthält auf 1000 Theile Serum

	I	II
NaCl	3·22	5·39
Na_2SO_4	0·40	0·31
Na_2HPO_4	0·98	0·46
Na_2CO_3	0·49	1·13
$Ca_3(PO_4)_2$	0·49	0·31
$Mg_3(PO_4)_2$	0·19	0·12
PO_4	—	0·05

Die Eiterkörperchen enthalten vorwiegend Eiweisstoffe, darunter eine in Wasser unlösliche Nucleoalbuminsubstanz, die in 10% Kochsalzlösung zu einer zähen schleimigen Masse aufquillt. Daneben finden sich: ein bei 48—49° gerinnender Eiweissstoff, Serumalbumin, Serumglobulin, ein dem geronnenen Eiweiss ähnlicher Körper, schliesslich Pepton. Die Zellkerne enthalten Nucleïn, daneben Lecithin. Der Eiter enthält ferner Fette, Seifen, Cholestearin, Cerebrin, Xanthinstoffe, schliesslich Glycogen. Von Mineralstoffen finden sich Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium und Eisen, Chloride und Phosphate.

In Abscessen längere Zeit stagnirter Eiter enthält Pepton, Leucin, Tyrosin, flüchtige Säuren; ferner sind im Eiter Harnstoff, Traubenzucker (bei Diabetes), Gallenfarbstoffe und Gallensäuren (bei Icterus) gefunden worden. In manchen Fällen wird der Eiter durch hineingelangte Vibrionen, die einen krystallisirenden Farbstoff: Pyocyanin und Pyoxanthose liefern, blau oder grün gefärbt.

Analysen von Eiterzellen ergaben auf 1000 Theile Trockensubstanz:

	I		II	Mineralstoffe	
Eiweissstoffe	137·62	685·85 (Eiweissstoffe, Nucleïn, Unlösliche Stoffe)	673·69 (Eiweissstoffe, Nucleïn, Unlösliche Stoffe)	NaCl	4·35
Nucleïn	342·57			$Ca_3(PO_4)_2$	2·05
Unlösliche Stoffe	205·66			$Mg_3(PO_4)_2$	1·13
Lecithin	143·83 (Lecithin, Fett)		75·64	$FePO_4$	1·06
Fett			75·00	PO_4	9·16
Cholestearin	74·0		72·83	Na	0·68
Cerebrin	51·99		101·84 (Cerebrin, Extractivstoffe)	K	Spuren
Extractivstoffe	44·43				

R. HEINZ.

Silber, *Argentum*, *Luna*; Ag = 108. Edelmetall. Es findet sich in der Natur sowohl gediegen, als vererzt, namentlich in Chili, Mexico, Californien, ferners in Sachsen, Ungarn und Böhmen. Die wichtigsten Silbererze sind Silberglanz Ag_2S, Rothgiltigerz Ag_3SbS_3, Fahlerz AgSCu, Hornsilber AgCl. — Geringe Mengen Schwefelsilber finden sich fast in jedem Bleiglanz; das daraus dargestellte Blei enthält dann Silber, welches durch verschiedene Methoden (Treibarbeit, Pattinsoniren, Ausscheidung mittels Zink) daraus gewonnen wird. Aus den Erzen stellt man Silber mittels des Amalgamationsverfahrens (unter Anwendung von Quecksilber) oder nach dem Extractionsverfahren (Ueberführung des Silbers in Sulfat, das durch Wasser gelöst und durch metallisches Kupfer aus dieser Lösung gefällt wird) her.

Eigenschaften. Silber ist in compactem Zustande ein rein weisses, stark glänzendes Metall von ausserordentlicher Politurfähigkeit, sehr ductil und malleabel, ein ausgezeichneter Leiter der Wärme und Elektricität; specifisches Gewicht 10·5, die Härte steht zwischen Gold und Kupfer. Es krystallisirt tesseral, schmilzt gegen 1000° C und verdampft vor dem Knallgasgebläse; der Dampf ist grünlich gefärbt. In geschmolzenem Zustande absorbirt es Sauerstoff, den es beim Erkalten unter Spratzen wieder abgibt. Von den Atmosphärilien wird es nicht angegriffen, von Salpetersäure leicht, etwas schwerer von Schwefelsäure gelöst. Mit den Halogenen vereinigt es sich direct.

Anwendung findet das metallische Silber als Blattsilber *(Argentum foliatum)* zum Ueberziehen von Pillen; zu Gebrauchs- und Schmuckgegenständen benützt man wegen der geringen Härte des Silbers seine Legirungen mit Kupfer.

Verbindungen des Silbers. Die weitaus wichtigste unter allen Silberverbindungen ist das **Silbernitrat**, salpetersaures Silber, *Argentum nitricum, Lapis infernalis,* NO_3Ag. Man erhält dasselbe durch Auflösen von metallischem Silber in Salpetersäure und Abdampfen der entstehenden Lösung zur Krystallisation in wasserhellen, rhombischen Tafeln, die in Wasser und

Alkohol zu farblosen, klaren Flüssigkeiten von neutraler Reaction löslich sind. Beim Erhitzen auf 218° C schmilzt es und erstarrt beim Abkühlen zu einer strahlig krystallinischen Masse. Am Sonnenlichte, ebenso in Berührung mit organischer Substanz färbt es sich schwarz. — Für den ärztlichen Gebrauch wird es in Stangenform gebracht, die als Lapisstifte gefasst werden. Diese Stängelchen zeigen am Bruche deutlich strahlig krystallinische Structur. — Der *Lapis infernalis mitigatus (Argentum nitricum c. Kalio nitrico)* wird durch Zusammenschmelzen von Silbernitrat mit Kalisalpeter und Ausgiessen in Stangenform dargestellt. Die Stängelchen zeigen verworren krystallinischen Bruch. — Anwendung findet das feste Silbernitrat hauptsächlich als Aetzmittel, selten als Antisepticum, die Lösung dient als Reagens (zum Nachweis der Halogene, der arsenigen und Arsensäure etc.), ferners wegen ihrer Eigenschaft, organische Substanzen zu schwärzen, als Merktinte und zum Schwarzfärben der Haare, in verdünntem Zustande neuerer Zeit auch zum Ausspülen des Magens bei Magenkatarrhen.

Silberchlorid, AgCl, kommt in der Natur als Hornsilber vor. Man erhält es durch Fällung einer Silbernitratlösung mit Salzsäure oder einem löslichen Chlorid als weissen, käsigen, in NH_3 leicht löslichen Niederschlag, der sich am Lichte bald blau bis schwarz färbt. — **Silberbromid**, AgBr, bildet eine gelbliche, in NH_3 lösliche, und **Silberjodid**, AgJ, eine rein gelbe, durch NH_3 weiss werdende, aber unlöslich bleibende Substanz. Alle drei werden wegen ihrer Lichtempfindlichkeit in der Photographie benutzt.

Silberthiosulfat, unterschwefligsaures Silber, Silberhyposulfit, *Argentum thiosulfuricum*, $Ag_2S_2O_3$, wird erhalten wenn man eine concentrirte Lösung von Natriumthiosulfat ($Na_2S_2O_3$,) mit einer verdünnten Silbernitratlösung unter der Vorsicht versetzt, dass erstere im Ueberschuss bleibt. Es entsteht ein grauer Niederschlag, der mit Wasser gewaschen und hierauf mit Ammoniak extrahirt wird. In diesem löst sich das Thiosulfat, während mitgefälltes Schwefelsilber zurückbleibt. Aus der ammoniakalischen Lösung wird durch genaue Neutralisation mit Salpetersäure das Salz wieder ausgefällt, dann rasch gewaschen und getrocknet, da es sich in feuchtem Zustande leicht zersetzt. Es bildet ein weisslich graues, süss schmeckendes Pulver, dass von mancher Seite als Ersatz des Silbernitrates bei innerlicher Medication empfohlen wird.

Silbersulfat, Ag_2SO_4, bildet sich beim Lösen von Silber in Schwefelsäure; es krystallisirt in kleinen, rhombischen Prismen, isomorph mit wasserfreiem Natriumsulfat.

Silberphosphat, Ag_3PO_4, entsteht als eigelber Niederschlag bei Fällung einer neutralen Silberlösung mit Natriumphosphatlösung. Es ist sowohl in Säuren, als auch in Ammoniak (und Aminen) löslich. Eine derartige Lösung von Silberphosphat, die durch Zusatz von Aethylendiaminbase bewirkt ist, wird neuerlich unter der Bezeichnung Argentamin an Stelle der Höllensteinlösung bei Gonorrhoe verwendet. Dieselbe besitzt sowohl antiseptische, wie schleimlösende Wirkung und fällt Eiweiss nicht. Die Lösung enthält 10 Silberphosphat und 10 Aethylendiaminbase auf 100 Wasser. An Stelle des Silberphosphates können auch andere Silbersalze benutzt werden.

Nach Credé besitzt metallisches Silber antiseptische Eigenschaften und wurde in Gestalt von Silberfolie sowie eigens hergestellter Silberverbandstoffe zum Verbinden von Wunden benützt. In noch höherem Maasse als das metallische Silber besitzen das milchsaure Silber, Actol genannt und das citronensaure Silber, Ictol genannt, antiseptische und desinficirende Eigenschaften. Ictol bildet ein trockenes, feines, geruchloses Pulver, das als Wundstreumittel verwendet wird.

Nachweis des Silbers in seinen Verbindungen. Aus Lösungen wird durch Salzsäure der charakteristische Chlorsilberniederschlag gefällt

(siehe oben). In neutraler Lösung wird durch Phosphate gelbes Trisilberphosphat, durch Chromate rothes chromsaures Silber ausgeschieden. Durch Eintauchen von Kupfer wird metallisches Silber herausgefällt. Unlösliche Silberverbindungen sind zumeist Halogenide, die durch Schmelzen mit Soda in metallisches Silber umgewandelt werden, das in Salpetersäure gelöst wird. Diese Lösung dient dann zur Anstellung der gewöhnlichen Silber-Reactionen. Die quantitative Bestimmung erfolgt entweder gewichtsanalytisch als Chlorsilber, oder maassanalytisch (in der Schüttelflasche mittels Salzsäure, oder nach VOLHARD mit Rhodankalium unter Anwendung von Eisenalaun als Indicator).

A. KWISDA.

Stickstoff, *Nitrogenium*, *Azote*, N = 14·01. Drei- und fünfwerthig. In freiem Zustande findet sich der Stickstoff, mit Sauerstoff, Argon, Wasserdampf und Kohlensäure gemengt, in der atmosphärischen Luft und zwar enthält diese ziemlich constant 79 Volumprocente Stickstoff. Ferner kommt der Stickstoff in der Form von Nitraten, von Nitriten sowie von Ammoniumsalzen sehr verbreitet in der Natur vor, und er bildet endlich einen wesentlichen Bestandtheil der Pflanzenbasen, ferner des Harnstoffs, der Harnsäure und ihrer Derivate, sowie der Eiweissstoffe.

Zur Gewinnung des Stickstoffs kann man die atmosphärische Luft benützen, indem man dieser durch irgend einen leicht oxydirbaren Körper, Phosphor oder metallisches Kupfer bei höherer Temperatur, durch alkalische Lösungen von Pyrogallussäure oder Lösungen von Chromchlorür den Sauerstoff entzieht. Indessen ist der so gewonnene Stickstoff noch durch kleine Mengen eines anderen Gases, des Argon, verunreinigt, dessen Anwesenheit sich durch das grössere specifische Gewicht des so gewonnenen Stickstoffs zu erkennen gibt. Um den Stickstoff auch von dieser Verunreinigung zu befreien, muss man ihn über glühendes Magnesium leiten. Es bildet sich dann ein fester Körper, das Magnesiumnitrid oder Stickstoffmagnesium, Mg_3N_2, das durch Wasser in Magnesiumhydroxyd und Ammoniak zerlegt wird:

$$Mg_3N_2 + 6H_2O = 3Mg(OH)_2 + 2NH_3.$$

Das so gewonnene Ammoniak wird durch Salzsäure in Salmiak umgewandelt, und aus diesem endlich durch Einwirkung von Natriumhypobromit, NaOBr, reiner Stickstoff ausgeschieden:

$$2NH_4Cl + 3NaOBr = N_2 + 2HCl + 3H_2O + 3NaBr.$$

Ferner entsteht Stickstoff bei der Einwirkung von Chlor oder von Chlorkalk auf wässrige Lösungen von Ammoniak, sowie in sehr bequemer Weise durch Erhitzen von Ammoniumnitrit, $NH_4 . NO_2$, das hierbei in Stickstoff und Wasser zerfällt:

$$NH_4 . NO_2 = N_2 + 2H_2O.$$

Statt des Ammoniumnitrites kann man auch ein Gemenge von Kaliumnitrit und von Salmiak nehmen. Erwärmt man eine wässrige Lösung beider Salze, so setzen diese sich mit einander unter Bildung von Kaliumchlorid und von Ammoniumnitrit um:

$$KNO_2 + NH_4Cl = KCl + NH_4 . NO_2.$$

Das letztere Salz zerfällt dann wieder wie vorhin in Stickstoff und Wasser. Zweckmässig fügt man der Lösung beider Salze ein wenig Kaliumbichromat bei, um kleine Mengen freien Alkalis, die in dem Kaliumnitrit enthalten sein können, zu binden.

Die organischen stickstoffhaltigen Verbindungen scheiden ihren Stickstoff in freiem Zustande aus, wenn sie mit einem sauerstoffabgebenden Mittel, z. B. mit Kupferoxyd gemengt verbrannt werden. (Hierauf gründet sich die volumetrische Methode der Stickstoffbestimmung bei der Elementaranalyse organischer Körper.)

Endlich können manche organische Verbindungen auch schon bei weniger hoch gelegener Temperatur und in einfacherer Weise unter Abscheidung von freiem Stickstoff zerlegt werden. So bildet sich freier Stickstoff bei der Einwirkung von Natriumhypobromit auf Harnstoff:

$$CO(NH_2)_2 + 3NaOBr = N_2 + CO_2 + 2H_2O + 3NaBr.$$

Der so gewonnene Stickstoff ist ein farbloses, geruchloses und geschmackloses Gas. Bei sehr niederer Temperatur, bei — 146° und unter einem Druck von 35 Atmosphären wird es zu einer Flüssigkeit verdichtet, die bei — 214° und bei einem Druck von 60 *mm* zu einer schneeartigen Masse erstarrt. Unter einem Druck von 1 Atmosphäre siedet der flüssige Stickstoff bei — 194°.

Das specifische Gewicht des aus der atmosphärischen Luft und durch Absorption des Sauerstoffs gewonnenen Stickstoffs ist, wie schon erwähnt wurde, grösser als das des chemisch reinen Stickstoffs. 1 Liter atmosphärischer Stickstoff wägt bei 0° und 760 *mm* Druck 1·2572 *g*, 1 Liter chemisch reiner Stickstoff unter den gleichen Bedingungen aber nur 1·2505 *g*. Dies erklärt sich, wie gleichfalls schon angeführt wurde, durch den Umstand, dass dem nicht weiter gereinigten atmosphärischen Stickstoff noch Argon beigemengt ist.

Stickstoff ist in Wasser weniger löslich als Sauerstoff. Eine brennende Kerze erlischt im Stickstoff, und lebende Thiere ersticken in diesem Gase. Stickstoff unterhält also weder die Verbrennung noch auch das Athmen. Auch ist er selbst im Allgemeinen nicht brennbar. Durch einen starken elektrischen Strom wird Stickstoff indessen bei Gegenwart von Sauerstoff unter Flammenerscheinung zu Salpetrigsäureanhydrid verbrannt.

Der Stickstoff gehört zu den Nichtmetallen. Er besitzt eine sehr geringe chemische Reactionsfähigkeit und verbindet sich mit nur wenigen anderen Elementen, entweder erst bei sehr hoher Temperatur; so mit dem Bor, dem Silicium, dem Magnesium; oder unter der Einwirkung des elektrischen Funkens mit dem Sauerstoff zu Salpetrigsäureanhydrid (siehe oben), mit Wasserstoff zu Ammoniak, oder mit Kohlenstoff und Wasserstoff zu Blausäure.

Trotz seiner chemischen Indifferenz scheint der Stickstoff der Luft eine nicht unbedeutende Rolle in dem Haushalte der Natur zu spielen, worauf auch schon die grosse Verbreitung dieses Elementes hinzuweisen scheint. Diese Bedeutung liegt zum Theil darin, dass der Stickstoff die energische Wirkung des reinen Sauerstoffs in der atmosphärischen Luft hemmt und verzögert. In reinem Sauerstoff können lebende Thiere auf die Dauer nicht bestehen, sie gehen schliesslich zu Grunde; das Gemisch von Stickstoff und Sauerstoff aber, das die atmosphärische Luft bildet, ist eine wesentliche Voraussetzung für das Gedeihen aller lebenden Organismen.

Aber auch noch nach einer anderen Richtung hin besitzt der atmosphärische Stickstoff ohne Zweifel eine grosse physiologische Bedeutung. Es wurde oben schon angeführt, dass der Stickstoff ein wesentlicher Bestandtheil zahlreicher im thierischen wie im pflanzlichen Organismus sich findender organischer Verbindungen sei. Es entsteht nun die Frage, woher die Thiere und die Pflanzen den für die Bildung dieser Verbindungen nothwendigen Stickstoff nehmen.

Für die Thiere lässt sich diese Frage noch am einfachsten beantworten. Ihr Bedürfnis nach stickstoffhaltigen Verbindungen (Eiweissstoffen) wird durch die Ernährung mit anderen stickstoffhaltigen thierischen oder pflanzlichen Producten befriedigt, und diese erleiden dann in dem lebenden thierischen Organismus einen zum Theil sehr weit gehenden Zerfall (Ausscheidung von Harnstoff).

Schwieriger liegen diese Verhältnisse dagegen bei den Pflanzen, bei denen die Frage nach der Herkunft des Stickstoffs auch deswegen schon weniger leicht zu beantworten ist, als in den Pflanzen so sehr verschiedenartige stickstoffhaltige Verbindungen sich finden, Verbindungen die theils eine

verhältnismässig noch einfache Zusammensetzung besitzen, wie das Cholin oder das Betaïn, das Asparagin, die theils zum Harnstoff und zur Harnsäure noch in naher Beziehung stehen, wie das Theobromin und das Theïn, oder die theils die Abkömmlinge complicirter zusammengesetzter Verbindungen, des Pyridins, des Isochinolins oder noch anderer, bisher unbekannter Muttersubstanzen sind, wie das Coniin, das Nicotin, das Cocain, das Morphin, das Chinin, und überhaupt die ganze grosse Gruppe der natürlich vorkommenden Pflanzenbasen.

Die Forschungen der letzten Jahre haben nun gelehrt, dass gewisse Pflanzen den zu ihrem Wachsthum und zu ihrer Ernährung nöthigen Stickstoff, wenn auch nicht unmittelbar, der atmosphärischen Luft entnehmen. Die Leguminosen nämlich sind durch Wurzelsymbiose mit gewissen Bakterien befähigt, freien Stickstoff aus der Luft aufzunehmen und zu assimiliren. Andere Pflanzen scheinen hierzu nicht ohne Weiteres befähigt zu sein. Sobald aber der Gehalt des Bodens an stickstoffsammelnden Bakterien durch Anbau von Hülsenfrüchten vermehrt worden ist, werden auch nach Beendigung des Anbaues der Leguminosen noch weitere Mengen von Stickstoff durch jene Bakterien angesammelt und der Nachfrucht zugeführt. Dabei gehen die stickstoffsammelnden Bakterien schliesslich zu Grunde und die weitere Aufnahme von Stickstoff aus der Luft hört auf.

In welcher Form bei diesem ganzen Vorgange der Stickstoff aufgenommen werden mag, ist vorläufig noch gänzlich unbekannt. Ebenso weiss man auch nicht viel über die Art und Weise, wie alle Pflanzen Stickstoff auch aus dem Boden aufzunehmen vermögen. Denn die zweite Quelle für den Stickstoffbedarf der Pflanzen ist nächst der Luft der Boden. Gewisse in ihm sich findende Bakterien vermögen offenbar nicht nur den organischen Verbindungen entstammenden Stickstoff, sondern auch den atmosphärischen Stickstoff zu assimiliren, und ihn in einer bisher noch nicht aufgeklärten Weise in Nitrite oder in Nitrate umzuwandeln. Diese werden dann von den Pflanzen dem Boden entzogen, und bilden die Bausteine für die Bildung jener mannigfachen, zum Theil so wenig einfach zusammengesetzten stickstoffhaltigen organischen Verbindungen.

Der analytische *Nachweis* des Stickstoffs kann erst geschehen, nachdie etwa vorhandenen anderen Gase, z. B. Sauerstoff, Kohlensäure u. s. w. durch geeignete Absorptionsmittel entfernt worden sind. Man erkennt den Stickstoff dann an seiner Unlöslichkeit in den verschiedenen Absorptionsflüssigkeiten, an seiner Farblosigkeit, sowie an der Eigenschaft, die Verbrennung nicht zu unterhalten und selbst auch nicht brennbar zu sein.

Stickstoff-Verbindungen.

Von den Verbindungen des Stickstoffs mit Wasserstoff ist die wichtigste das *Ammoniak* NH_3, welches bereits S. 202 besprochen wurde, ebenso ist das *Hydrazin* N_2H_4 bereits erwähnt, so dass nur noch das Azoimid zu erwähnen ist.

Stickstoffwasserstoffsäure, Azoimid, $N_3H, = \begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix} \!\!>\! NH$, bildet sich bei der Einwirkung von Stickoxydul auf Natriumamid (durch Ueberleiten von Ammoniak über metallisches Natrium erhalten) und Zersetzen des zunächst gebildeten Natriumsalzes durch Schwefelsäure nach der Gleichung:

$$a)\ N_2O + NH_2Na = N_3.Na + H_2O,$$
$$b)\ N_3.Na + H_2SO_4 = N_3.H + NaHSO_4.$$

Ferner kann Stickstoffwasserstoffsäure auch aus verschiedenen complicirter zusammengesetzten organischen Verbindungen gewonnen werden. Diese Säure ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, von unerträglichem Geruch,

und leicht explodirend. Sie siedet in reinem Zustande bei 37⁰. Auch die Salze dieser Säure sind sehr leicht zersetzlich.

Halogenverbindungen. Die Verbindungen des Stickstoffs mit den Halogenen zeichnen sich durch ihre ausserordentlich grosse Explosionsfähigkeit aus.

Chlorstickstoff, NCl_3, entsteht bei Einwirkung von überschüssigem Chlor auf Ammoniak und erwärmte Chlorammoniumlösung. Es ist eine ölige, unangenehm riechende Flüssigkeit von 1·65 specifischem Gewicht; zersetzt sich bei der leisesten Erschütterung und in Berührung mit vielen Körpern, sowie auch beim Erwärmen unter äusserst heftiger Explosion und wird durch wässeriges Ammoniak in Chlorammonium und freien Stickstoff, durch concentrirte Salzsäure in Chlorammonium und freies Chlor zersetzt:

$$NCl_3 + 4\,NH_3 = 3\,NH_4Cl + 2\,N;\ NCl_3 + 4\,HCl = NH_4Cl = 6\,Cl.$$

Bromstickstoff, NB_3, ist dem Chlorstickstoff sehr ähnlich, entsteht als dunkelrothes, sehr explosives Oel, wenn man Chlorstickstoff mit einer wässerigen Lösung von Kaliumbromid übergiesst.

Jodstickstoff (Trijodamin), NJ_3, entsteht neben Dijodstickstoff (Jodimid), NHJ_2, bei Einwirkung von viel Jod auf Ammoniaklösung als braunschwarzes Pulver, das in trockenem Zustande äusserst explosiv ist.

Stickstoffoxyde. Der Stickstoff vermag sich mit Sauerstoff in verschiedenen Verhältnissen, und zwar zu den folgenden Verbindungen zu vereinigen: Stickstoffoxydul N_2O; Stickstoffoxyd NO; Stickstoffdioxyd NO_2; Stickstofftrioxyd N_2O_3, und Stickstoffpentoxyd N_2O_5. Von diesen Oxyden sind das Stickstofftrioxyd, sowie das Stickstoffpentoxyd Anhydride von Säuren. Ihnen entsprechen daher auch zwei Säurehydrate, die salpetrige Säure NO_2H, sowie die Salpetersäure NO_3H. In gleicher Weise kann man auch das Stickstoffoxydul als das Anhydrid der untersalpetrigen Säure NOH auffassen.

Eine unmittelbare Bildung der Stickstoffoxyde aus den Elementen ist praktisch nicht ausführbar, weil der freie Stickstoff eine zu geringe Reactionsfähigkeit selbst dem Sauerstoff gegenüber besitzt. Die einzige Quelle für die Darstellung aller dieser Verbindungen ist vielmehr ein natürlich vorkommendes Salz der höchsten Oxydationsstufe des Stickstoffes, der Salpetersäure, nämlich das Natriumnitrat, $NaNO_3$. Aus diesem Salze lässt sich durch Einwirkung einer stärkeren Säure, der Schwefelsäure, die freie Salpetersäure gewinnen, und diese kann ebenso wie auch ihre Salze zur Darstellung der sauerstoffärmeren Oxyde des Stickstoffes verwandt werden, indem man jene Körper mit anderen sauerstoffentziehenden Mitteln oder auch für sich allein auf höhere Temperatur erhitzt.

1. **Stickstoffoxydul**, Lachgas, Lustgas, N_2O, entsteht beim Erhitzen von Ammoniumnitrat auf 170⁰: $NH_4.NO_3 = N_2O + 2\,H_2O$, sowie ferner bei der Reduction der Salpetersäure durch metallisches Zink oder Zinn, oder auch durch eine salzsaure Lösung von Zinnchlorür, sowie bei der Reduction des Stickstoffoxydes, NO, durch feuchte Eisenspäne u. s. w. Auf die letztere Weise wurde dieses Oxyd im Jahre 1772 durch PRIESTLEY entdeckt. Es ist ein farbloses Gas, von süsslichem Geschmack und schwachem Geruch, specifisches Gewicht = 1·52 auf Luft als Einheit bezogen. Wird durch Abkühlung auf —88⁰ oder bei 0⁰ durch einen Druck von 30 Atmosphären zu einer farblosen Flüssigkeit vom specifischen Gewicht = 0·937 condensirt, die beim Verdunsten an der Luft sich schnell abkühlt und zu einer krystallinischen schneeweissen Masse erstarrt. In kaltem Wasser ist es ziemlich leicht löslich. Es unterhält ferner die Verbrennung; ein glimmender Spahn entzündet sich z. B. im Stickstoffoxydul wie in Sauerstoff. Auch zeigt ein Gemisch von Stickstoffoxydul mit Wasserstoff explosive Eigenschaften, indem bei der Zersetzung beider Gase Stickstoff und Wasser gebildet werden: $N_2O + H_2 = N_2 + H_2O$.

Die Athmung unterhält das Stickstoffoxydul nicht; dagegen übt das Gas, in kleinen Mengen angewandt eine anfangs erregende, dann betäubende Wirkung auf den Menschen aus. Diese Eigenschaft des Stickstoffoxydul wurde zuerst von DAVY im Jahre 1800 beobachtet. Das Stickstoffoxydul findet daher bei kürzeren chirurgischen Operationen, z. B. in der Zahnheilkunde, vielfach Anwendung, und wird zu diesem Zwecke in starken eisernen Cylindern, in die es unter Druck eingefüllt wurde, in den Handel gebracht.

2. **Stickstoffoxyd**, NO, bildet sich beim Auflösen verschiedener Metalle, z. B. von Kupfer, in verdünnter Salpetersäure vom specifischen Gewicht = 1·2: $3\,Cu + 8\,NO_3H = 2\,NO + 3\,Cu(NO_3)_2 + 4\,H_2O$, sowie auch bei der Einwirkung einer salzsauren Lösung von Eisenchlorür auf Natriumnitrat:

$$6\,FeCl_2 + 8\,HCl + 2\,NaNO_3 = 2\,NO + 6\,FeCl_3 + 2\,NaCl + 4\,H_2O,$$

oder aus Eisenvitriol und Salpetersäure. Es ist ein farbloses Gas vom specifischen Gewicht = 1·038 auf Luft als Einheit bezogen, bei 11^0 wird es durch einen Druck von 104 Atmosphären zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet. In Wasser ist es wenig löslich, wird aber leicht von einer wässerigen Lösung von Eisenoxydulsalzen mit dunkelbrauner Farbe gelöst und aus dieser Lösung durch Erwärmen wieder ausgetrieben. An der Luft oder im Sauerstoffgas bildet das Stickstoffoxyd rothe Dämpfe von Stickstoffdioxyd, NO_2; bei Gegenwart einer zur Bildung dieser Verbindung unzureichenden Menge von Sauerstoff entsteht Salpetrigsäureanhydrid. Lebhaft brennender Phosphor oxydirt sich weiter in einer Atmosphäre von Stickstoffoxyd während schwach brennender Phosphor oder brennender Schwefel darin erlöschen. Dagegen wird auch Schwefelkohlenstoffdampf mit Stickstoffoxyd gemischt unter Entwicklung einer glänzenden, grünlichen Flamme verbrannt.

3. **Stickstoffdioxyd**, Stickstofftetroxyd, Untersalpetersäure, NO_2 oder N_2O_4, bildet sich beim Zusammentreffen von Stickstoffoxyd mit Luft oder Sauerstoff, bei Abwesenheit von Wasser, sowie beim Erhitzen von Bleinitrat: $Pb(NO_3)_2 = N_2O_4 + PbO + O$. Es ist bei mittlerer Temperatur eine gelbe Flüssigkeit vom specifischen Gewicht = 1·45, die auf -20^0 abgekühlt zu einer farblosen krystallinischen Masse erstarrt und bei -12^0 wieder schmilzt. Bei Erhöhung der Temperatur wird die Flüssigkeit allmählig dunkel gefärbt, beginnt bei $+26^0$ zu sieden und verwandelt sich in einen gelbbraunen, bei höherer Temperatur immer dunkler werdenden Dampf. Durch wenig kaltes Wasser wird das Stickstoffdioxyd in Salpetrigsäureanhydrid und Salpetersäure zerlegt: $2\,N_2O_4 + H_2O = N_2O_3 + 2\,NO_3H$. Beim Zusammentreffen mit überschüssigem kalten Wasser, sowie mit wässerigen Lösungen von Alkalien bildet es salpetrige Säure und Salpetersäure:

$$N_2O_4 + H_2O = NO_2H + NO_3H.$$

Durch warmes Wasser aber wird es in Salpetersäure und Stickstoffoxyd übergeführt: $3\,N_2O_4 + 2\,H_2O = 4\,HNO_3 + 2\,NO$. — Stickstoffdioxyd vermag gleichfalls noch oxydirend zu wirken; stark erhitzter Phosphor z. B. verbrennt darin mit grosser Lebhaftigkeit.

4. **Stickstofftrioxyd**, Salpetrigsäureanhydrid, N_2O_3, entsteht durch Reduction der Salpetersäure beim Erhitzen mit Arsenigsäureanhydrid. Von dem gleichzeitig daneben sich bildenden Stickstofftetroxyd kann das Stickstofftrioxyd durch fractionirte Destillation und Condensation getrennt werden. Es entsteht ferner durch Oxydation von Stickstoffoxyd beim Zusammentreffen dieser Verbindung mit Sauerstoff bei -18^0; aus dem Stickstofftetroxyd beim Zusammentreffen mit wenig kaltem Wasser und beim Einleiten von Stickstoffoxyd in flüssiges Stickstofftetroxyd: $2\,NO + N_2O_4 = 2\,N_2O_3$. Bei —20 kann Stickstofftrioxyd zu einer dunkelblauen Flüssigkeit verdichtet werden, vom specifischen Gewicht = 1·449 bei 0^0. Bei $+4^0$ beginnt es zu sieden und erleidet bei der Destillation eine Zersetzung in Stickstoffoxyd und Stickstoffdioxyd:

$$2\,N_2O_3 = 2\,NO + N_2O_4.$$

Beide Dämpfe vereinigen sich dann beim Abkühlen wieder zu flüssigem Salpetrigsäureanhydrid. Durch viel Wasser wird es in der Wärme unter Bildung von Stickstoffoxyd und von Salpetersäure zersetzt:

$$3\,N_2O_3 + 3\,H_2O = 2\,NO_3H + 4\,NO + 2H_2O;$$

wenig Wasser führt es aber in der Kälte wahrscheinlich in die in freiem Zustande nicht beständige salpetrige Säure, NO_2H, über:

$$N_2O_3 + H_2O = 2\,NO_2H.$$

5. **Stickstoffpentoxyd**, Salpetersäureanhydrid, N_2O_5, entsteht bei der Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf möglichst concentrirte und reine Salpetersäure, sowie auch beim Ueberleiten von Nitrylchlorid über Silbernitrat: $NO_2Cl + NO_3Ag = N_2O_5 + AgCl$.

Farblose, rhombische Prismen. Schmelzpunkt 30°; siedet bei 47° unter theilweiser Zersetzung. Stickstoffpentoxyd ist wenig beständig und zersetzt sich leicht in Stickstofftetroxyd und Sauerstoff; auch explodirt es leicht im Sonnenlicht. Mit Wasser verbindet es sich unter starker Wärmeentwicklung zu Salpetersäure.

Salpetersäure, *Acidum nitricum*, HNO_3, findet sich in der Natur in freiem Zustande nicht; von ihren Salzen, den Nitraten, kommt in grosser Menge das Natriumnitrat als Chilisalpeter vor. Kleine Mengen von Nitraten kommen im Ackerboden und im Regenwasser vor, etwas grössere im Quell- und Flusswasser. — Aus dem Boden nehmen die Pflanzen Nitrate in ihren Organismus auf, die theils als solche in der Pflanze verbleiben, theils Reductionsprocesse erleiden, um an dem Aufbau der stickstoffhaltigen Pflanzenbestandtheile sich zu betheiligen.

Die Salpetersäure wird fabriksmässig durch Destillation von Chilisalpeter mit Schwefelsäure gewonnen: $NO_3Na + H_2SO_4 = NO_3H + NaHSO_4$. Die so gewonnene rohe Salpetersäure, auch Scheidewasser, Doppelscheidewasser genannt, ist mit salpetriger Säure und Stickstofftetroxyd, ferner mit Chlor, Jodsäure oder Chlorjod verunreinigt, ausserdem enthält sie gewöhnlich Natriumsulfat. Zur Reinigung wird sie unter Zusatz von etwas Natriumnitrat wiederholt destillirt. Um sogenannte wasserfreie Salpetersäure darzustellen, destillirt man mit concentrirter Schwefelsäure.

Absolut wasserfrei ist HNO_3 bis jetzt nicht dargestellt; bei einem Procentgehalt von mehr als 99, bildet die reine Salpetersäure eine farblose, saure, stark ätzende und giftige Flüssigkeit, die mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar ist, bei —40 krystallinisch erstarrt und sich beim Stehen an der Luft oder am Lichte unter Zersetzung (Bildung von NO_2) gelb färbt. Ein eigenthümliches Verhalten zeigt die Salpetersäure bei der Destillation: Wird verdünnte Salpetersäure der Destillation unterworfen, so geht zuerst nur Wasser über, allmälig steigt der Siedepunkt der Flüssigkeit und schliesslich destillirt bei 121° C. constant eine Säure über, die etwa 68% HNO_3 enthält und bei 15° C. ein specifisches Gewicht = 1·414 hat. Erhitzt man concentrirte Salpetersäure, so beginnt dieselbe schon bei 86° unter theilweiser Zersetzung zu sieden, die ersten Portionen sind gelblich gefärbt durch NO_2; auch hier findet wieder ein Ansteigen des Siedepunktes bis 121° C statt, wo dann wieder constant die Säure mit 68% HNO_3 überdestillirt. Trotz dieser auffälligen Constanz des Siedepunktes ist die Säure vom specifischen Gewicht = 1·414 nicht als eine chemische Verbindung von HNO_3 und H_2O aufzufassen. Beim Erhitzen der Salpetersäuredämpfe auf etwa 260° entsteht NO_2, H_2O und Sauerstoff. Die Salpetersäure ist eine starke einbasische Säure; sie löst die meisten Metalle unter Entwicklung von Wasserstoff oder NO_2 zu Nitraten oder oxydirt sie. Durch Glühen gehen die Nitrate in Nitrite, späterhin in Oxyde über. Ueberhaupt vermag Salpetersäure ihren Sauerstoff leicht an oxydable Substanzen abzugeben: Kohle, Schwefel, Phosphor

werden in die entsprechenden Oxyde übergeführt, organische Farbstoffe zerstört, Indigolösung wird entfärbt. Bei dieser Reaction wird die Salpetersäure selbst reducirt zu niedrigen Oxyden des Stickstoffes.

Ausser der oben beschriebenen farblosen gibt es auch noch eine rothe, rauchende Salpetersäure, *Acidum nitricum fumans,* die sich durch einen hohen Gehalt an Stickstoffdioxyd auszeichnet. Sie wird dargestellt, wenn man bei der Gewinnung der Salpetersäure auf zwei Molecüle $NaNO_3$ nur ein Molecül H_2SO_4 nimmt. Es ist eine rothe, an der Luft rauchende Flüssigkeit, noch stärker oxydirend als die farblose Säure.

Von den Salzen ist von Wichtigkeit das Kaliumnitrat = Salpeter (zur Schiesspulverfabrication), Natriumnitrat = Chilisalpeter (zur Darstellung von HNO_3), endlich das als Mauerfrass (Mauersalpeter) bekannte Calciumnitrat, das sich namentlich in Ställen, gemauerten Pissoirs etc. bildet.

Nachweis. Nitrate geben mit concentrirter H_2SO_4 und $FeSO_4$ einen braunen bis violetten Ring, bedingt durch Lösung des aus NO_3H durch Reduction entstandenen NO (Stickoxyd) in concentrirter Eisenvitriollösung. Durch freie Salpetersäure wird Indigolösung in der Wärme entfärbt. Durch Zink und SO_4H_2 entsteht salpetrige Säure, die Jodzinkstärke bläut. Durch Diphenylamin und concentrirte H_2SO_4 entsteht Blaufärbung (sehr empfindliche Reaction), mit Brucin und H_2SO_4 Rothfärbung. Zur quantitativen Bestimmung titrirt man in schwefelsaurer Lösung mit Indigo, oder reducirt nach SCHULZE-TIEMANN mit einer salzsauren Lösung von Eisenchlorür zu NO, das über Kalilauge aufgefangen und gemessen wird.

Salpetrige Säure, *Acidum nitrosum,* HNO_2, ist im freien Zustande nicht bekannt. Ihre Salze, die Nitrite, bilden sich beim Durchschlagen elektrischer Funken durch feuchte (nach BÖTTGER auch durch trockene) Luft, bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen, aus Ammoniak durch Oxydation mittelst des Luftsauerstoffes bei Gegenwart von Platin, ferner durch bakterielle Einflüsse etc. Zur Darstellung von Nitriten werden Nitrate mit gelinden Reductionsmitteln (wie Blei) erhitzt: $KNO_3 + Pb = KNO_2 + PbO$, oder man leitet Stickstofftrioxyd in Metallhydroxydlösungen. Da aber das letztere stets NO_2 hältig ist, so entstehen neben Nitriten auch Nitrate, die von jenen durch fractionirte Krystallisation zu trennen sind.

Nachweis: Nitrite machen aus mit H_2SO_4 angesäuerten Jodidlösungen elementares Jod frei, das Stärke blau färbt, sich in salpetriger Säure oder Chloroform violett löst. Mit H_2SO_4 angesäuert und mit Metaphenylendiaminsulfat versetzt, liefern Nitrite eine gelbliche bis braune Färbung von Bismarckbraun (Triamidoazobenzol). Werden Nitrite mit verdünnter H_2SO_4 angesäuert, hierauf mit Sulfanilsäurelösung, und nach etwa 5 Minuten mit farbloser α-Naphtylaminsulfatlösung versetzt, so tritt Rosa- bis Rothfärbung auf. Indigolösung wird bereits in der Kälte entfärbt.

Luft. Die Kenntnisse von der stofflichen Beschaffenheit der atmosphärischen Luft haben sich im engen Zusammenhang mit den allgemeinen chemischen Lehren entwickelt. Nachdem man in alten Zeiten die Luft sowie das Wasser, das Feuer und die Erde als ein Element angesehen hatte, wurde im Beginn des 17. Jahrhunderts zuerst die Beobachtung gemacht, dass ein Theil der atmosphärischen Luft beim Verbrennen eines Körpers im geschlossenen Raum oder durch die Athmung verschwindet, während ein anderer Theil zurückbleibt, der nicht mehr im Stande ist, das Verbrennen oder die Athmung zu unterhalten. Den für die Verbrennung und Athmung nothwendigen Theil der Luft nannte man Feuerluft, den anderen verdorbene Luft. Durch die Untersuchungen von PRIESTLEY und SCHEELE (1774) wurde der für eine jede Verbrennung wesentliche Bestandtheil der Luft, der Sauerstoff im reinen Zustande bekannt; aber erst LAVOISIER erkannte kurze Zeit darauf die Bedeutung des Sauerstoffes für jene Vorgänge. Durch seine Untersuchungen wurde

festgestellt, dass bei einer jeden Verbrennung an der Luft eine Oxydation stattfindet, und dass der verbrennende Körper genau so viel Sauerstoff aufnimmt, wie die Luft abgibt. Der hier zuerst durchgeführte Versuch einer quantitativen Beobachtung eines chemischen Vorganges leitete einen neuen und wichtigen Abschnitt in der Entwickelung der Chemie ein. Wie man aber seit jener Zeit es gelernt hat, eine jede chemische Erscheinung wägend oder messend zu beobachten, so hat man diese Methode auch auf die Untersuchung der Zusammensetzung der atmosphärischen Luft angewandt; und die Frage ob die Zusammensetzung der Luft stets die gleiche sei, hat seit jener Zeit sowohl die Chemiker wie auch die Physiker häufig beschäftigt. Dabei stellte es sich heraus, dass die beiden Hauptbestandtheile der atmosphärischen Luft, der Sauerstoff und der Stickstoff, stets in nahezu constantem Verhältnis in ihr enthalten sind, und zwar finden sich in der Luft etwa 21 Volumprocente Sauerstoff und 79 Volumprocente Stickstoff, oder 23 Gewichtsprocente Sauerstoff und 77 Gewichtsprocente Stickstoff. Ausserdem enthält die Luft aber auch noch wechselnde Mengen von Kohlensäure, Wasserdampf, sowie Verunreinigungen der verschiedensten Art, wie Staub, Mikroorganismen, Verbrennungsproducte u. s. w. Trotz der vielen chemischen und physikalischen Untersuchungen der Luft, die seit Lavoisier's Zeiten ausgeführt wurden, hatte man aber doch bis vor kurzem einen stets in der Luft sich findenden Bestandtheil, das Argon ganz übersehen, dessen erst im Jahre 1894 erfolgte Entdeckung Lord Rayleigh und Ramsay zu danken ist, und das sich seiner grossen chemischen Indifferenz halber bisher der Aufmerksamkeit der Chemiker wie der Physiker entzogen hatte (das Nähere siehe beim Argon).

Das Spec. Gew. der Luft ist auf Wasserstoff = 1 bezogen gleich 14·43; 1 Liter Luft wägt 1,293606 Gramm. Die Luft ist mithin, da 1 Liter Wasser 1000 Gramm wägt, 773 mal leichter als Wasser.

Der Druck, welchen die atmosphärische Luft ausübt, wird durch die Höhe der Quecksilbersäule gemessen, welcher sie das Gleichgewicht hält. Diese Höhe ist auf dem Meeresspiegel bei 0^0 gleich 760 Millimeter.

Man hat früher geglaubt, dass die atmosphärische Luft eine chemische Verbindung von Sauerstoff mit Stickstoff sei. Dass diese Annahme irrig ist lässt sich dadurch nachweisen, dass beim Vermischen von Sauerstoff und Stickstoff keinerlei Entwickelung oder Absorption von Wärme wie sonst bei der Bildung chemischer Verbindungen stattfindet, und ferner dadurch, dass die vom Wasser absorbirte Luft eine andere Zusammensetzung als die atmosphärische Luft besitzt. Würde die Luft eine chemische Verbindung sein, so wäre dies nicht möglich, aus einem Gemisch von Gasen aber werden stets ungleiche Mengen der einzelnen Bestandtheile durch das Absorptionsmittel fortgenommen, da die Absorptionscoëfficienten der einzelnen Gase verschieden sind.

Um die Zusammensetzung der Luft zu ermitteln, absorbirt man in einem gemessenen Volumen der Luft den Sauerstoff durch Phosphor oder durch eine alkalische Lösung von Pyrogallussäure, und misst darauf das hinterbleibende Volumen des Stickstoffs, oder man mischt in einem Eudiometer Luft mit Wasserstoff und lässt durch das Gasgemisch den elektrischen Funken hindurchschlagen. Der Wasserstoff verbrennt dann zu Wasser, dieses condensirt sich, und aus der Verminderung des Gasvolumens leitet man dann die Menge des Sauerstoffes in der Luft ab.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes der Luft leitet man ein gemessenes Volumen der Luft durch Röhren die mit Chlorcalcium oder Schwefelsäure gefüllt sind; ihre Gewichtszunahme ergibt die Menge der Feuchtigkeit.

Die Kohlensäure der Luft kann durch Absorption in Kalilauge oder Barytwasser ermittelt werden.

Argon und Helium. Argon ist ein gasförmiger Körper, der einen Bestandtheil der atmosphärischen Luft bildet (und in ihr im Jahre 1894 durch Lord Rayleigh und Ramsay entdeckt wurde.) Die Veranlassung zu dieser Entdeckung wurde durch die Beobachtung gegeben, dass das specifische Gewicht des atmosphärischen Stickstoffs wesentlich höher ist als das des Stickstoffs, der aus chemischen Verbindungen gewonnen wird. Die weitere Untersuchung des atmosphärischen Stickstoffes führte dann auf folgendem Wege zur Isolirung des Argons.

Um aus der atmosphärischen Luft das Argon zu isoliren, leitet man die Luft zunächst zur Entfernung des Sauerstoffes über rothglühendes Kupfer. Das hinterbleibende Gemisch von Stickstoff und Argon wird darauf völlig getrocknet und wiederholt durch eine Röhre über rothglühenden Magnesiumdraht geleitet. Dadurch wird auch der Stickstoff absorbirt und schliesslich reines Argon gewonnen, das über Quecksilber oder über Wasser aufgefangen werden kann, das vorher mit Argon gesättigt wurde.

Aehnlich wie durch metallisches Magnesium kann ferner der Stickstoff der atmosphärischen Luft auch durch metallisches Lithium schon unter Rothglühhitze absorbirt und dadurch stickstofffreies Argon gewonnen werden.

Endlich kann man das Argon der Luft auch dadurch isoliren, dass man in einer Eudiometerröhre über verdünntem Alkali atmosphärischen Stickstoff mit Sauerstoff gemischt der Einwirkung hochgespannter Wechselströme aussetzt. Die dabei sich bildende Salpetersäure wird durch das Alkali absorbirt und der überschüssige Sauerstoff durch eine alkalische Lösung von Pyrogallussäure entfernt.

Nach mehrfacher Wiederholung dieser Operation bleibt reines Argon zurück.

Das so gewonnene Argon ist ein farbloses Gas, das sich durch eine grosse chemische Indifferenz auszeichnet und hiervon seinen Namen erhalten hat (von ἀν und ἐργόν). Es wird weder durch den elektrischen Funken bei Gegenwart von Sauerstoff oder Chlor verändert, noch vereinigt es sich mit Metallen, mit Phosphor, Schwefel oder anderen Elementen. Bei sehr niederer Temperatur und unter starkem Druck kann es verflüssigt werden; der Siedepunkt des Argons liegt bei —186·9° bei einem Druck von 740·5 *mm*. Das flüssige Argon ist farblos; bei noch höheren Kältegraden erstarrt es zu einer eisähnlichen krystallinischen Masse. In Wasser ist Argon leichter löslich als Stickstoff; es findet sich daher z. B. auch im Regenwasser.

Ueber die Natur des Argon gehen die Ansichten noch auseinander. Da die angeführten Eigenschaften sowie auch das Argonspectrum mit den Eigenschaften keines der bekannten Elemente übereinstimmt, so liegt es am nächsten, das Argon für ein bis dahin unbekanntes Element anzusehen, dessen aus seiner Dichte abgeleitetes Atomgewicht = 40 etwa sein würde. Es ist aber auch bereits die Möglichkeit erörtert worden, dass das Argon eine allotropische, polymere Modification des Stickstoffes sei, zu diesem also in einem ähnlichen Verhältnis stände wie das Ozon zum Sauerstoff. Endlich könnte der Umstand, dass das Argon zwei von einander verschiedene Spektren gibt, dafür sprechen, dass das Argon selbst noch wieder eine Mischung von zwei Elementen sei. Jedenfalls ist es höchst bemerkenswerth, dass nach den Untersuchungen von Ramsay das Gas, welches beim Lösen eines Minerales, des Cleveïts, in Schwefelsäure entweicht, ein Spectrum aufweist, das mit dem Argonspektrum übereinstimmt, und daneben ein zweites Spektrum dessen Linien mit denen des Heliums zusammenfallen, eines Elementes das bisher auf der Erde nicht gefunden worden ist, auf dessen Vorkommen in der Sonnenatmosphäre aber gewisse Linien im Sonnenspektrum hinweisen. Es würde darnach das Argon neben dem Helium im Cleveït sich finden.

Endlich sei noch erwähnt, dass nach Versuchen von BERTHELOT das Argon bei Gegenwart von Benzoldämpfen unter der Einwirkung der stillen elektrischen Entladung Spektrallinien gibt, die zum Theil mit den Hauptlinien des Nordlichtspektrums übereinstimmen, eine Erscheinung welche darauf hinweist, dass vielleicht die merkwürdige Erscheinung des Nordlichtes auf das Vorhandensein des Argon in der Atmosphäre zurückzuführen ist.

K. v. BUCHKA.

Stoffwechsel. In den Nahrungsmitteln nehmen wir Proteïn (Eiweiss), Fett, Kohlehydrate, Wasser, Salze und Sauerstoff auf. Von diesen führen die organischen Substanzen dem Körper chemische Spannkräfte zu. Die Nahrungsstoffe gelangen nämlich auf dem Wege der Resorption in die Lymphe und das Blut, von hier in die den Körper aufbauenden Zellen, in welchen sie in einfache Verbindungen, wie Wasser, Kohlensäure, Harnstoff und andere stickstoffhaltige Stoffe zerfallen. Während dessen werden die gebundenen chemischen Kräfte in lebendige Kräfte übergeführt, welche letztere sich in den Lebenserscheinungen, wie Empfindung, Bewegung, Wärme, Fortpflanzung offenbaren. Die an chemischer Kraft armen Zersetzungsproducte werden, grösstentheils durch die Nieren und Lungen, ausgeschieden und müssen durch neue Nahrung wieder ersetzt werden. Ein stetiger ungestörter Stoffwechsel ist daher die erste Bedingung des Lebens der Organismen.

Jeder gesteigerte Stoffwechsel ist die Folge lebhafter, jeder verminderte die geschwächter Lebensfunction. Besonders rege ist der Stoffwechsel in den Muskeln und Drüsen, hingegen im Blute viel geringer als in den meisten Geweben. Auch wird im Organismus nicht aus allem genossenen Eiweiss wieder Eiweiss, aus Fett Körperfett und aus Kohlehydraten Kohlehydrate. Es können vielmehr aus Eiweiss Fette und Kohlehydrate, aus Kohlehydraten Fette und umgekehrt entstehen. Alles dies macht die chemischen Processe im Organismus der Menschen nur umso verwickelter. Unser Körper kann unter solchen Umständen normal nur dann bestehen, wenn die in den Nahrungsstoffen aufgenommenen und resorbirten Substanzen, die zerfallenen und durch die Secretionsapparate ausgeschiedenen, vollkommen ersetzen. Der Körper nimmt an Gewicht zu, wenn die Menge der resorbirten und assimilirten Stoffe grösser als die der verbrauchten ist und nimmt ab im entgegengesetzten Falle. Unter normalen physiologischen Verhältnissen ist die Aufnahme von Substanzen grösser als die Ausscheidung in der Periode des Wachsthums und geringer im Greisenalter. Doch auch abgesehen davon, wechselt der Stoffwechsel in den verschiedenen Lebensverhältnissen und ist vor Allem verschieden im gesunden und kranken Zustande.

Um über den Verlauf des Stoffwechsels ein Urtheil zu gewinnen, pflegt man das Körpergewicht der betreffenden Person zu bestimmen und aus der Zu- oder Abnahme desselben auf den Verlauf des Stoffwechsels zu schliessen. Doch haben wissenschaftliche Forschungen von BISCHOFF, VOIT, PETTENKOFER und Anderen nachgewiesen, dass dieses einfache Verfahren oft zu sehr falschen Schlüssen führt. Gleiches Körpergewicht bedeutet noch nicht Gleichgewicht im Stoffwechsel: Jemand kann gleich schwer sein, ja an Körpergewicht sogar zugenommen haben, während derselbe an Eiweiss und Fett ärmer, an Wasser aber reicher wurde. Genaue Einsicht in den Stoffwechsel erhält man nur aus solchen Untersuchungen, bei welchen ausser dem Körpergewicht auch die Qualität und Quantität der während der Versuchszeit genossenen Nahrung, so wie die Menge der durch die Lungen, Haut, Haare und Koth ausgeschiedenen Stoffe genau bestimmt und deren Nährwerth mit einander verglichen werden.

Wie bereits erwähnt, führen wir mit der Nahrung dem Körper potentielle Energie zu, welche in den Zellen frei wird. Den Werth der freiwer-

denden Energie drückt man in der Wärme aus, welche die die Nahrung bildenden Stoffe erzeugen, während sie zu jenen chemischen Verbindungen verbrennen, in deren Form sie den Körper verlassen. Wie bekannt, dient als Maass dieser Wärme die Calorie; wobei man unter Calorie jene Wärmemenge versteht, die 1 *kg* Wasser um 1° C erwärmt. Manche nennen dies die grosse Calorie; während sie unter der kleinen Calorie jene Wärmemenge verstehen, welche die Temperatur von 1 *g* Wasser um 1° C. erhöht.

Von den Nahrungsstoffen erzeugen die organischen Verbindungen, vor Allem also Eiweiss, Fett und Kohlehydrate, Wärme bei ihrem Zerfall in Harnstoff und andere nitrogenhaltige Zersetzungsproducte, sowie in Wasser und Kohlensäure; während die Salze und Wasser keine Wärme geben. Nach Rubner ist der Calorienwerth für je 1 *kg* Substanz im Mittel für Eiweiss beim Zerfall in Harnstoff, Kohlensäure und Wasser 4100 und zwar für animalisches Eiweiss 4230 und für vegetabilisches 3960, für Fett, bei Oxydation zu Wasser und Kohlensäure 9300 und für Kohlehydrate 4100.

Mit Hilfe dieser Daten kann man den Calorienwerth eines jeden Nahrungsmittels berechnen, wenn dessen Gehalt an Eiweiss, Fett und Kohlehydrate bekannt ist. Das Letztere betreffend enthält ausführliche Analysen das grosse Werk von J. König „Die menschlichen Nahrungs- und Genussmittel. Berlin 1890. I. Bd." Ebenso wurde auch der Calorienwerth der meisten Nahrungsmittel bereits von mehreren Forschern direct bestimmt; insbesondere von Frankland, Rubner, Stohmann und Anderen. v. Noorden gibt in seiner „Methodik der Stoffwechseluntersuchungen" in einer kleinen Tabelle den Calorienwerth der häufigsten Nahrungsmittel in Folgendem an:

100 *g*	Trockensubstanz *g*	N *g*	Fett *g*	Kohlehydrat *g*	Calorien
mageres Ochsenfleisch	24	3·4	0·9	—	95
gute Milch	12	0·5	3·0	4·5	59
Butter	88	0·1	87·0	0·5	814
Speck	—	—	95·6	—	889
Weissbrod	72	1·3—1·5	1·0	60·0	291
Schwarzbrod	63	1·0	—	52·5	242
Reis (enthülst)	87	1·1	0·9	77·5	354
Zucker	—	—	—	100·0	410
Ei ohne Schale	26	2·19	10·9	—	157
dünne Suppe	9	0·07	1·5	50	34

Untersuchungen von Rubner haben ergeben, dass die verschiedenen Nährstoffe sich bei der Verbrennung im Körper in dem Verhältnisse ihrer Verbrennungswärme vertreten können. So sind im Thierkörper isodynam 100 *g* Eiweiss, 100 *g* Kohlehydrat und 44 *g* Fett; ein jedes für sich gibt 410 Calorien. Genaue Untersuchungen haben gelehrt, dass die von einem Thier erzeugte Wärme der Verbrennungswärme der zersetzten Stoffe entspricht. Bei Rubner's Versuchen wich die Menge der gemessenen Wärme von der Berechneten nur um 0·47% ab. Dem zu Folge benützt man den Energiegehalt der Nahrung als Maass des Energieverbrauchs des Individuums und berechnet zugleich daraus das Kostmaass des Menschen.

Dieselben Nahrungsmittel enthalten nicht immer den gleichen Werth an Eiweiss, Fett und Kohlehydrat. So ist zum Beispiel der Eiweiss- und Fettgehalt und demnach auch der Brennwerth des Fleisches oder der Milch oft sehr verschieden. Im Fleische schwankt der Gehalt an Eiweiss von 10·9—19·21% und dessen Fettgehalt von 0·10—4·75%, ja das Fleisch gemästeter Thiere kann auch 45·8% Fett enthalten. Will man also den Werth einer Nahrung genau kennen, dann ist auch eine chemische Analyse derselben unumgänglich nothwendig; dieselbe darf, soll die Untersuchung genau sein, in keinem Falle

ausbleiben. Natürlich wählt man bei Versuchen möglichst solche Speisen, deren Gehalt leicht festzusetzen ist. So nimmt man das von Sehnen, Fett und Knochen befreite magere Ochsenfleisch, dessen Trockensubstanz und Nitrogengehalt man genau bestimmt. Zu diesem gibt man im bekannten Mengenverhältnisse Fett, Kohlenhydrate, Salze und Wasser. Natürlich kann die Nahrung auch aus anderen Fleischsorten, wie Schinken, dann aus Milch, Eier, Butter, Brod, Reiss, Kartoffeln und Anderem bestehen, nur muss der Gehalt an Eiweiss, Fett, Kohlehydrate, Wasser und Salz genau bestimmt sein.

Ein erwachsener Arbeiter braucht im Durchschnitt nach Voit 118 *g* Eiweiss, 56 *g* Fett und 500 *g* Kohlehydrat. Dies entspricht einem Caloriegehalt von:

$$\begin{aligned} 118 \times 4{\cdot}1 &= 483{\cdot}8 \\ 56 \times 9{\cdot}3 &= 520{\cdot}8 \\ 500 \times 4{\cdot}1 &= 2050{\cdot}0 \\ \hline &\ 3054{\cdot}6 \text{ Calorien.} \end{aligned}$$

Benedikt hat bei Stoffwechseluntersuchungen in dem Budapester physiol. Institute, während seiner Versuche, täglich folgende Nahrung genossen:

		Eiweiss	Fett	Kohlehydrat
	g	*g*	*g*	
Schinken	100	23·75	36·45	—
Pökelzunge	100	24·31	31·61	—
Eier ohne Schale	240	36·86	26·4	—
Weissbrod	310	22·99	3·1	142·2
Butter	18	0·64	16·2	—
Milch	250	8·83	9·5	13·2
		117·38	123·26	155·4

entsprechend einem Caloriegehalt von 2264·4 Calorien. Ein anderer Herr (Dr. Preysz) genoss täglich 160 *g* Ei ohne Schale, 300 *g* Weissbrod, 250 *g* mageres Rindfleisch, 50 *g* Butter, 500 *g* Milch, gleich 2063·70 Calorien. Wie man sieht, sind diese Werthe geringer als jene, welche nach Voit dem Nahrungsbedürfnis eines 70—71 *kg* wiegenden Arbeiters entsprechen. Nach Bleibtreu und Bohland braucht ein Mann in der Ruhe 96·5, bei starker Arbeit 107·6 *g* Eiweiss und 3—4-mal so viel Fett; bei 300 *g* Fett entspricht dies einem Gehalt von 3085·65, beziehungsweise von 3231·16 Calorien. Eine Frau dürfte etwa $^4/_5$ jener Nahrung benöthigen.

Wenn auch diese Beispiele zeigen wie viel ein Erwachsener von den einzelnen Nahrungsstoffen täglich bedarf, so sind die angegebenen Werthe in den einzelnen Fällen nicht ohne weiters anwendbar. Selbst bei vollkommen gesunden Personen ist hiebei vor Allem das Körpermaass maassgebend. In dieser Beziehung kann man bei Berechnung des Kostbedarfes auf je 1 *kg* Körpergewicht etwa 40 Calorien nehmen. Doch das muss erst durch Versuche, bei welchen die beständigen Ausgaben des Körpers maassgebend sind, erprobt werden.

Will man durch Stoffwechseluntersuchungen den täglichen Bedarf an Kost einer Person bestimmen, den Körper in Stoffwechsel-Gleichgewicht bringen, so darf dieselbe nicht mehr und nicht weniger Nahrung aufnehmen als sie zersetzt, muss aber dabei die nöthige Arbeit verrichten können. Natürlich kann es auch nöthig sein den Ernährungszustand einer Person zu heben oder zu schwächen, das heisst dahin zu wirken, dass dieselbe mehr, bezüglich weniger, aufnehme als sie zersetze; das eine kann bei Reconvalescenten oder sonst schwachen Individuen, das andere bei an Fettsucht leidenden der Fall sein. Auch hiebei müssen ausser der aufgenommenen Nahrung die Aufgaben bekannt sein.

Sollen Stoffwechselversuche Anspruch auf Genauigkeit haben, dann darf auch die Menge des genossenen Salzes und Wassers nicht unberücksichtigt bleiben. Man hat dem bei wissenschaftlichen Forschungen oft zu wenig Rechnung getragen. Wasser und Salze geben dem Körper wohl keine Energie, doch ist das Leben nicht nur an einen gewissen Gehalt an diesen Stoffen gebunden, sondern dieselben üben einen grossen Einfluss sowohl auf die Auslaugung, wie auch selbst auf die Zersetzung der organischen Körperbestandtheile aus. Landauer zeigte in Versuchen, welche derselbe im Budapester physiologischen Institute gemacht, dass Mangel an Wasser den Zerfall des Eiweisses und der Fette hebt. Bei Stoffwechselversuchen darf daher der Genuss des Wassers und Salzes nicht der Versuchsperson oder dem Versuchsthiere überlassen bleiben, sondern dieselben müssen eben so genau abgemessen und in gleichen Mengen gereicht werden, wie dies mit den organischen Nahrungsmitteln geschieht.

Wie aus dem bis jetzt Gesagten ersichtlich ist, geht man bei Stoffwechselversuchen auf die Weise vor, dass man die binnen 24 Stunden, am besten von einem Morgen bis zum anderen, genossenen und ausgeschiedenen Substanzen bestimmt. Diese Zeiteintheilung hat den grossen Vortheil, dass die letzte Nahrungsaufnahme 10—12 Stunden vor Schluss der Tagesperiode geschieht. Man sammelt also auch die Excrete, Harn und Koth, der zusammengehörigen 24 Stunden gesondert zusammen und unterzieht dieselben erst dann einer Analyse; die durch die Lungen und Haut ausgeschiedene Kohlensäure und Wasser, müssen während der Dauer des Versuchs, wenn möglich, mit Hilfe besonderer Respirations-Apparate ebenfalls bestimmt werden.

Die Harnanalyse ist bei Stoffwechselversuchen von eminenter Wichtigkeit, da der Harn beinahe allen Stickstoff der Zersetzungsproducte enthält. Durch Haare, Nägel und Epithel geht wohl auch etwas Stickstoff verloren, doch ist das so wenig, dass man hievon absehen kann. Ein erwachsener Mensch verliert täglich durch das Kopfhaar 0·2, durch das übrige Körperhaar und die Nägel 0·06 und durch abgefallenes Epithel 14·4 *g* an Substanz (Moleschott), was einem Nitrogengehalt von 2·138 *g* entspricht. Durch den Koth geht täglich durchschnittlich 1 *g* Nitrogen ab. Der Nitrogenverlust durch die Respiration ist nicht nur sehr fraglich, sondern kann nach neueren Untersuchungen (Voit) als entschieden nicht vorhanden betrachtet werden. Dem gegenüber scheiden wir mit dem Harn wohl nur 46—47% der ganzen Ausgaben des Organismus, dabei aber 12—18 *g* Nitrogen aus.

Sowohl im Harn wie auch in trockenen organischen Substanzen bestimmt man gegenwärtig den Stickstoff fast allgemein nach der Methode von Kjeldahl. Dieselbe wird nach Pflüger und Bohland in der Weise ausgeführt, dass man aus einer Bürette 5 *ccm* Harn in ein Kölbchen von 300 *ccm* Rauminhalt lässt, zu dem Harn 10 *ccm* Schwefelsäure und 0·4 *g* Quecksilberoxyd hinzu gibt und diese Mischung auf einem Drahtnetz mit einem einfachen Gasbrenner so lange erhitzt, bis alles Nitrogen in Ammoniak übergegangen ist. Die Erhitzung dauert 25—30 Minuten; während dem wird die Flüssigkeit lichtgelb bis farblos. Nach dem Abkühlen wird das Ganze mit 200 *ccm* Wasser in ein Destillationskölbchen von $^3/_4$ Liter Inhalt gespült. Nun gibt man zur Flüssigkeit 80 *ccm* einer Natronlaugelösung von 1·3 specifischem Gewicht und zur abgekühlten Flüssigkeit 40 *ccm* einer Schwefelkaliumlösung, welche 40 *g* Schwefelkalium in einem Liter Wasser gelöst enthält, wie auch Talcum venetum, um ein ruhigeres Sieden zu bezwecken. Dann schliesst man das Kölbchen mit einem durchbohrten Kautschukstöpsel, durch welchen ein Glasrohr hinausführt. Dies Glasrohr geht durch einen Kühler und führt schliesslich in die Vorlage, welche 10 *ccm*, oder mehr, Viertel-Normalschwefelsäure enthält.

Normalschwefelsäure bereitet man auf die Weise, dass man 49 *g* Schwefelsäurehydrat in einen Liter Wasser gibt. $^1/_4$ Normalschwefelsäure ist eine auf das vierfache verdünnte Normalschwefelsäure. Concentrirte Schwefelsäure enthält ungefähr 98·5% Schwefelsäure. Am besten bestimmt man in je 10 *ccm* der Normalschwefelsäure die Schwefelsäure mit Chlorbaryum.

Während der nun folgenden Abdampfung entweicht das Ammoniak und wird durch die in der Vorlage befindliche $^1/_4$ Normalschwefelsäure gebunden. Die Menge der durch Ammoniak nicht gebundenen Schwefelsäure wird nach Schluss der Abdampfung mit Viertel-Normalnatronlauge titrimetrisch bestimmt.

Die Normallaugelösung enthält 40 *g* Natriumhydroxyd in 1 Liter Wasser. Durch Titrirung mit der Normalsäure kann man sich über die Concentration der Lauge orientiren. Als Indicator dient Methylorange oder Lackmuslösung.

Als Beispiel möge folgender Versuch dienen: Zu 5 *ccm* Morgenharn eines gesunden Menschen wurden 0·4 *g* Hydrargyrum oxydatum flavum und 10 *ccm* eines Gemisches von englischer und rauchender Schwefelsäure gegeben und das Ganze bis die Flüssigkeit farblos wurde, erhitzt.

Nach dem Erkalten kam der ganze Inhalt des Kölbchens in ein 750 *ccm* fassendes Erlenmayer'sches Kölbchen, und dazu Anfangs soviel Natronlauge (50 *ccm*), dass die Flüssigkeit noch sauer reagirte. Nun wurde der Flüssigkeit 40 *ccm* vom Kalium sulfuratum, 4 *g* Talcum venetum und schliesslich Natronlauge (einer Lösung von 270 *g* in 1 Liter Wasser) in etwas überschüssiger Menge zugegeben, so dass im Ganzen 80 *ccm* aufgebraucht wurden.

Nun wurde das Kölbchen rasch mit dem Destillations-Apparat verbunden und erhitzt. Das entweichende Ammoniak wurde in 40 *ccm* $^1/_4$ Normal-Schwefelsäure geleitet.

Das nach Schluss der Destillation gebundene Ammoniak wurde durch Titriren mit $^1/_4$ Normalnatronlauge bestimmt. Als Indicator diente Cochenilletinctur.

Zur Neutralisation der 40 *ccm* der $^1/_4$ Normalschwefelsäure waren noch 18·5 *ccm* $^1/_4$ Normal-Natronlauge nöthig. Das Ammoniak hatte also 21·5 *ccm* $^1/_4$ Normal-Schwefelsäure gebunden. Nachdem 1 *ccm* $^1/_4$ Normalschwefelsäure 0·00425 *g* Ammoniak oder 0·0035 *g* Nitrogen entspricht, so enthielten die 5 *ccm* Harn $21·5 \times 0·0035 = 0·07525$ *g* Nitrogen. Wenn der Harn 300 *ccm* betrug, so enthielt derselbe $0·07525 \times 300 = 22·575 : 5 = 4·515$ *g* Nitrogen.

Wird der binnen 24 Stunden entleerte Harn gesammelt und entnimmt man die 5 *ccm* demselben, so kann man die binnen 24 Stunden ausgeschiedene Nitrogenmenge berechnen.

Den Gehalt an Kohlenstoff bestimmt man im Harn so wie auch in anderen Substanzen am besten nach der Methode von K. Okada. Man gibt 5 *ccm* Harn in ein Kjeldahl'sches Kölbchen und dazu 10 *ccm* englische und 10 *ccm* rauchende Schwefelsäure, sowie auch einige Tropfen Quecksilber. Die Mischung wird erhitzt und die sich entwickelnden Gase, mit einer Wasserluftpumpe, durch eine kalt gesättigte Lösung von hypermangansaurem Kalium geleitet, um die schweflige Säure zu binden. Von hier ziehen die Gase durch Pettenkofer'sche Glasröhren, welche mit einer bekannten Menge Barytwasser angefüllt sind.

Das Barytwasser besteht aus 37·0 *g* Baryumhydroxyd und 3·7 *g* Chlorbaryum, gelöst in 1 Liter Wasser, und wird vor und nach dem Versuche mit einer Oxalsäurelösung eingestellt, welche auf 1 Liter Wasser 2·8636 *g* reine krystallisirte Oxalsäure enthält; 1 *ccm* dieser Lösung entspricht 0·001 *g* Kohlensäure.

Während der Versuche wird auf einem Nebenweg kohlensäurefreie Luft aspirirt. Das Erhitzen muss so lange fortgesetzt werden, bis der Inhalt des Kölbchens nicht ganz weiss wird. Nun ist alle Kohle, als Kohlensäure, durch das Baryt gebunden worden. Die Menge dieser gebundenen Kohlensäure bestimmt man, indem man das Barytwasser mit Oxalsäure wieder titrirt. Wenn wir die Menge Oxalsäure, welche zum Neutralisiren des Barytwassers vor dem Versuch nöthig war, kennen, und nun die Oxalsäure-Menge bestimmen, die nach dem Versuch nöthig ist um das noch freigebliebene Baryt zu binden, so gibt die Differenz die gebundene Kohlensäure in *mg* ausgedrückt; da eben 1 *ccm* der Oxalsäurelösung einem *mg* Kohlensäure entspricht. Die Menge des Kohlenstoffes erhält man, wenn man die Kohlensäure mit 0·273 multiplicirt.

Man kann auch, mit Benützung ein und derselben Substanz, zuerst die Trockenmasse derselben, dann den Kohlenstoff nach der angegebenen Methode und schliesslich, in dem Rest, das Nitrogen bestimmen. Man verfährt hiebei so, dass man die Substanz in eine gewogene Stanniolschale gibt, abwägt, bis zur vollkommenen Trockenheit abdampft und abermals wägt, auf diese Weise erhält man die Trockensubstanz. Nun kommt die Substanz sammt der Stanniolschale in das Kölbchen von Kjeldahl und wird zuerst die Kohlensäure und in dem Rest das Nitrogen bestimmt. Landauer stellte in dem hiesigen

(Budapester) physiologischen Institute eine Vorrichtung zusammen, mittelst welcher man nach dem Vorgehen von Okada 6 Kohlensäurebestimmungen auf einmal machen kann.

Von hohem Interesse ist bei Stoffwechselversuchen noch die Bestimmung des Schwefels im Harn, denn mit dem Eiweisszerfall hält nicht nur die Ausscheidung des Nitrogens sondern auch die des Schwefels Schritt. Das aus dem Eiweiss stammende Nitrogen verhält sich nämlich zur Schwefelsäure, wie 5·2 : 1. Beck und Benedikt haben nachgewiesen, dass bei gesteigertem Eiweisszerfall der nichtoxydirte Schwefel schneller ausgeschieden wird, als der oxydirte. Die Schwefelausscheidung ist dem zu Folge, bei Berücksichtigung beider Formen, ein sehr empfindlicher Indicator der Eiweisszersetzung.

In einer Harnprobe wird der oxydirte Schwefel, in einer anderen der Gesammtschwefel als schwefelsaures Baryum bestimmt. Die erste Probe wird mit Salzsäure (100 *ccm* Harn, 5 *ccm* Salzsäure von 1·12 specif. Gewicht) stark erhitzt. Dann mit Chlorbaryum versetzt und auf dem Sandbade 1—2 Stunden lang erwärmt. Nach 20—24 Stunden wird decantirt, der Niederschlag anfangs mit verdünnter Salzsäure und Wasser, dann mit heissem Alkohol und Aether gewaschen, hierauf getrocknet, im Platintiegel geglüht und nach Verbrennung des aschenfreien Filters gewogen. Man erhält so den gesuchten Schwefel in schwefelsaurem Baryt. Um den gesammten Schwefel zu bestimmen, werden abermals 100 *ccm* Harn mit Soda und Salpeter zum Trocknen gebracht und langsam geschmolzen. Die Schmelze, im heissen Wasser gelöst, wird vorsichtig mit Salzsäure übersättigt und in einer Porzellanschale eingedampft. Dasselbe wird mit 50%-iger Salzsäure noch zweimal wiederholt. Der Rückstand, im heissen Wasser gelöst, wird filtrirt, angesäuert, erwärmt, mit Chlorbaryum ausgefällt und weiter so behandelt wie bei der Bestimmung des oxydirten Schwefels. Die Menge des nicht oxydirten Schwefels ergibt sich aus der Subtraction der beiden Werthe von einander. Aus dem gefundenen schwefelsauren Baryt erhält man die Schwefelsäure durch Multiplication desselben mit 0·4206, den Schwefel durch eine solche mit 0·13734. Die von einem Erwachsenen binnen 24 Stunden ausgeschiedene Schwefelsäure beträgt 2·5—3·5, der Schwefel also 0·8—1·1 *g*.

Wesentlich in Betracht zu ziehen sind bei Stoffwechselversuchen auch die Darmausleerungen. Der Koth enthält nämlich unverdaute Speisereste sowie Reste der Secrete. Unter den Secretbestandtheilen findet man Cholesterin, Seifen, Gallensäuren, vor Allem Cholsäure, Gallenfarbstoffe, Mucin und abgelöste Epithelzellen. Oft beschränkt man sich blos darauf die Speisereste festzusetzen, doch geht man auch hier besser vor, wenn man den Koth einer totalen Analyse unterzieht.

Um den binnen 24 Stunden gebildeten Koth zu erhalten, pflegt man der Versuchsperson zu Beginn des Versuches 3 Esslöffel voll der Mischung: Carbo vegetabilis 15·0, Mucil. Gummi arab. 15·0, Aq. menth. piper. 60·0 *g* zu geben (v. Noorden). Die Kohle färbt den ersten zum Versuch gehörenden Koth schwarz. Am Schluss jeder Periode muss abermals Kohle verabreicht werden; der hierauf schwarz gefärbte Koth gehört natürlich nicht zum Versuch. Man bestimmt ausser Nitrogen- und Kohlenstoffgehalt des Kothes auch dessen Gehalt an Fett. Nitrogen und Kohlenstoff werden nach Kjeldahl, bezüglich Okada, das Fett durch Extraction mit Aether bestimmt. Nach der Extraction wird der Aether verdunstet und der Rückstand enthält die Fette und Fettsäuren. Derselbe enthält auch das Cholesterin, welches man durch Saponification der Fette mit alkoholischer Kalilauge wohl trennen kann, was aber hier nicht nöthig ist.

Im Allgemeinen verliert ein Erwachsener Mensch durch den Koth 5—9% der ausgeschiedenen Stoffwechselproducte. Der pro Tag ausgeschiedene Stickstoff beträgt nach v. Noorden im Hunger 0·2—0·5, bei vorwiegend animaler Kost

0·5—1·0, bei gleichmässig gemischt-animaler und vegetabiler Kost 0·8—1·5, bei rein vegetabiler Kost 1·0—4·0 und mehr *g*.

Es wird also im Ganzen wenig Stickstoff durch den Koth ausgeschieden, derselbe wird daher bei Stoffwechselversuchen in den meisten Fällen nicht berücksichtigt. Doch wechselt unter Umständen die Nitrogenmenge im Koth und da kann deren Bestimmung von Bedeutung sein. Wenn man den Kothstickstoff mit den Nahrungsstickstoff vergleicht, so erfährt man wie viel Nitrogen, bezüglich genossenes Eiweiss, mit dem Koth verloren ging. Man darf hierbei natürlich nur jenen Kothstickstoff in Rechnung ziehen, welcher aus der Nahrung stammt und nicht jenen, welcher den Excrementen als solchen angehört. Man hat diese letztere Nitrogenmenge an Personen bestimmt, welche während der Versuchszeit mit stickstofffreier Nahrung ernährt wurden und fand binnen 24 Stunden etwas weniger als 1 *g* Nitrogen (Rubner). Bei hungernden Personen, bei welchen die Secretion im Darm bedeutend geringer ist, beträgt natürlich auch der Stickstoff der Excremente bedeutend weniger.

Was schliesslich die durch die Lungen und Haut ausgeschiedene Kohlensäure und Wasser betrifft, so bestimmt man dieselben mit Hilfe von Respirations-Apparaten. Solche Apparate sind die Respirations-Apparate von Regnault-Reiset, von Pettenkofer und Voit und andere ähnliche. Die Versuchsperson kommt in den Apparat, in welchen für genügende Lüftung reichlich gesorgt ist. Die Luft wird aus den Apparat, mittelst hiezu geeigneter Vorrichtung gesogen, gemessen und analysirt. Dieselbe gelangt in Röhren, welche mit Kalilauge oder Barytwasser angefüllt sind um die Kohlensäure zu binden; ferner dient Schwefelsäure dazu, um das Wasser zurückzuhalten. Man kann bereits aus der Gewichtzunahme auf die Menge von Kohlensäure und Wasser schliessen, doch gibt eine titrimetrische Behandlung des Barytwassers genauere Resultate. Der aufgenommene Sauerstoff wird in den meisten Fällen nur berechnet, denn wenn die ausgeathmete Kohlensäure und Wasser, wie auch die Menge des Harnes und Kothes bekannt sind, dann entspricht dem aufgenommenen Sauerstoff der Unterschied zwischen dem Gewichte der genossenen Stoffe plus dem anfangs gewesenen Körpergewicht, und dem Gewichte der ausgeschiedenen Stoffe plus dem Endgewicht des Körpers. Direct wird der Sauerstoff bestimmt, indem man den Oxygengehalt der Luft, die den Respirationsapparat passirte festsetzt, und mit dem Oxygengehalt der athmosphärischen Luft vergleicht. Ist die Menge der durch den Respirationsraum geleiteten Luft bekannt, so weiss man die Menge des von der Versuchsperson aufgebrauchten Oxygens. Den Oxygengehalt der Respirationsluft bestimmt man auf die Weise, dass man solche Luft in einem Eudiometer über Quecksilber auffängt und zu derselben eine bestimmte Menge Hydrogen hinzulässt. Dann bringt man das so gebildete Knallgas mit Hilfe eines elektrischen Funkens zur Explosion und berechnet aus der Volumverminderung des Gasgemenges im Eudiometer das Oxygen; bekanntermaassen befinden sich in einem Molecül Wasser 2 Volumtheile Hydrogen und ein Volumtheil Oxygen.

Diesbezüglich gemachte Untersuchungen ergaben, dass der Mensch binnen 24 Stunden etwa 32% seiner Ausgaben durch die Lunge und 17% durch die Haut verliert. Es beträgt also die Ausscheidung durch Lunge und Haut etwa 50% der ganzen Ausgaben des menschlichen Organismus. Doch sind diese Werthe einem bedeutenden Wechsel ausgesetzt.

Wenn man die Resultate vielseitig gemachter Stoffwechseluntersuchungen zusammenfasst, so ergibt sich, dass ein Mensch von 60—70 *kg* Körpergewicht, bei gemischter Kost pro 24 Stunden durchschnittlich: 2500—3500 *g* Wasser, 20—30 *g* Salze im Harn, 750—900 *g* Kohlensäure, 20—40 *g* Harnstoff, 2—5 *g* Nitrogen in anderen nitrogenhaltigen Harnbestandtheilen und 30—50 *g* feste Bestandtheile im Koth ausscheidet (Holmgren).

Aus den durch die Analyse gefundenen Werthen an Nitrogen, Kohlensäure und Wasser kann man die Menge der im Körper zersetzten organischen Substanzen berechnen. Das Eiweiss zum Beispiel, bestimmt man aus dem Nitrogen. Der Nitrogengehalt im Eiweiss beträgt durchschnittlich 16%. Wenn man also den im Harn (12—18 *g*), im Koth (1 *g*) und den durch die Haare, Epithel und Nägel verlorenen Stickstoff (2·138 *g*) mit 6·25 $\left(\frac{100}{16} = 6{\cdot}25\right)$ multiplicirt, so erhält man die entsprechende Eiweissmenge. Will man dieselbe in Fleisch umrechnen, so muss man berücksichtigen, dass das magere Fleisch im Mittel 3·4% Nitrogen enthält; es entspricht also je 1 *g* Nitrogen 30 *g* Fleisch (Voit).

Haben wir die entsprechende Eiweissmenge berechnet, so ist auch die Menge Kohlenstoff bekannt, die dem Eiweiss entspricht, denn das Eiweiss enthält im Durchschnitt 54% Kohlenstoff. Im Eiweiss verhält sich also der Kohlenstoff (54) zum Nitrogen (16) wie 3·4 : 1. Wenn man also die ausgeschiedene Nitrogenmenge mit 3·4 multiplicirt, so erhält man die derselben entsprechende Kohlenstoffmenge; der übrige Kohlenstoff stammt von stickstofffreien Verbindungen. Bei hungernden, oder mit Eiweiss und Fett genährten Personen, gehört all dieser Kohlenstoff den Fetten. Das Fett enthält im Durchschnitt 75·5% Kohlenstoff, wir erhalten also aus der Kohle die entsprechende Fettmenge, wenn wir die übriggebliebene Kohlenstoffmenge mit 1·3 $\left(\frac{100}{76{\cdot}5} = 1{\cdot}3\right)$ multipliciren (Voit). Hat also zum Beispiel eine Versuchsperson binnen 24 Stunden 15 *g* Nitrogen und 300 *g* Kohlenstoff ausgeschieden, so entspricht das 93·75 *g* Eiweiss mit 51 *g* Kohlenstoff, 300—51 = 249 *g* Kohlenstoff bleibt also auf Fett: 249 × 1·3 = 322·8 *g* Fett.

Hat die Versuchsperson auch Kohlehydrate genossen, dann ist die Berechnung schwieriger. Findet man in den Excrementen soviel Nitrogen und Kohlenstoff, als dem genossenen Eiweiss und Kohlehydrat entspricht, dann ist der Schluss möglich, dass diese aufgebraucht worden waren. Findet man aber mehr Kohlenstoff in den Ausscheidungen, dann muss das Mehr aus zersetztem Fett stammen. Ist das verbrauchte Oxygen bekannt, so lässt sich annäherungsweise das verzehrte Fett berechnen, da man weiss, dass 100 *g* Oxygen im Körper 35 *g* Fett oder 84·4 Kohlehydrat, so wie 74·4 *g* Eiweiss verbrennt.

Da grosse Respirationsapparate, mit deren Hilfe allein der Gaswechsel genau bestimmt werden kann, nur Wenigen zu Gebote stehen, so beschränkt man sich bei Stoffwechselversuchen grösstentheils auf die Bestimmug des Eiweissumsatzes, welcher aus dem Nitrogen des Harns berechnet wird. Diesbezüglich bereits in ausgedehnter Weise gemachte Versuche haben ergeben, dass man den Organismus, mit täglich in gleicher Menge und Qualität gereichter Nahrung, binnen wenigen Tagen in Stickstoffgleichgewicht bringen kann. Schwankt die genossene Eiweissmenge in den Versuchstagen, so findet man eine ähnliche Schwankung in der Nitrogenausscheidung. Doch ist die Letztere dem täglichen Schwanken der Eiweissaufnahme nicht gleich, erst die Summe des während einer längeren Zeit ausgeschiedenen Nitrogens ist gleich der Aufnahme. Deutlich erscheint dies in der von v. Noorden gegebenen folgenden schematischen Tabelle.

Versuchstag	Nitrogen in der Kost in *Grammen*	Nitrogen im Harn und Koth in *Grammen*
1	12	9
2	7	8·5
3	12	10
4	6	8
5	14	12
6	6	9·5
Summa	57 *g*	57 *g*

Will man daher den Einfluss irgend eines Angriffes auf den Eiweissumsatz prüfen, so bringt man die Versuchsperson durch eine, täglich in gleicher Weise gereichte, mittlere Eiweissmenge langsam in Nitrogengleichgewicht, wobei die Kost Tag für Tag gleich bleibt. Nach etlichen, etwa 4—6 Tagen, ist das Nitrogengleichgewicht erreicht; dies ist zugleich die Vorperiode eines Versuches. Hierauf folgt der Eingriff, z. B. Darreichung von Alkohol zur Kost etc., während im Uebrigen Alles gleich bleibt; dies ist die eigentliche Versuchsperiode. Diese kann ein oder mehrere Tage andauern. Nun kommt die Nachperiode, während welcher Zeit Alles gleich, nur der Eingriff, in unserem Beispiel der Alkohol, wegbleibt. Diese Periode dauert so lange wie die Vorperiode des ganzen Versuches und lehrt die Nachfolge des Eingriffes kennen.

Als Beispiele eines solchen Versuches mögen die folgenden zwei Tabellen aus den Untersuchungen der Herren Donogány und Tibáld dienen, welche dieselben über den Einfluss von Alkohol auf die Nitrogenausscheidung an einem Hunde machten:

Versuchstag	Körpergewicht *g*	Harnmenge *ccm*	Spec. Gewicht des Harns	Gesammt. Nitrogen *g*	Harnsäure *g*	n:ū	Nahrung	Anmerkung
1	8850	560	1021	11·66	0·17	69:1	70 *g* Fleisch 70 *g* Zwieback 600 *ccm* Wasser	
2	8690	560	1019	11·46	0·21	55:1		
3	8670	550	1020	11·64	0·19	61:1		
4	8400	540	1021	11·71	0·18	65:1		
5	8240	680	1019	12·13	0·32	38:1		9 *ccm* Alkohol
6	8100	580	1020	11·97	0·27	44:1		
7	7990	570	1020	11·87	0·20	59:1		
8	7990	570	1020	11·67	0·19	61:1		

Versuchstag	Körpergewicht *g*	Harnmenge	Spec. Gewicht des Harns	Gesammt. Nitrogen *g*	Harnsäure *g*	n:ū	Nahrung	Anmerkung
1	9950	550	1036	15·50	0·32	48:1	100 *g* Fleich 150 *g* Zwieback 700 *g* Wasser	
2	9960	570	1024	15·38	0·40	38:1		
3	9980	560	1023	15·38	0·39	34:1		
4	9980	570	1024	15·35	0·30	59:1		
5	9980	550	1024	14·24	0·32	44:1		20 *ccm* Alkohol
6	10,000	530	1028	14·86	0·33	45:1		
7	9730	590	1024	16·10	0·32	44:1		
8	9940	510	1027	16·00	0·32	50:1		

Diese Versuche lehren, dass kleine Dosen Alkohol die Nitrogenausscheidung befördern, während grosse Alkoholdosen dieselbe vermindern; es lässt sich also hieraus schliessen, dass wenig Alkohol den Stoffwechsel befördert, viel aber denselben herabsetzt. Die zweite Tabelle zeigt zugleich, dass auf die durch Alkoholgenuss verminderte Nitrogenausscheidung Tage gesteigerter Ausscheidung folgen.

Beim Hungern lebt der Organismus auf Kosten seiner eigenen Körpersubstanz. Demzufolge nimmt derselbe an Gewicht ab. So sank das Körpergewicht des Hungerkünstlers Succi, binnen den 30 Tagen seines Fastens, von 62·4 auf 51·7 *kg*, dasjenige von Cetti binnen 10 Tagen, von 57·0 auf 50·65 *kg*. Man fand zugleich, dass das Körpergewicht im Anfang rapide, dann langsam sinkt. Die einzelnen Organe nehmen an dieser Gewichtsabnahme in verschiedenem Maasse theil. Fettgewebe, Milz, Leber sind an der Gewichtsabnahme am meisten betheiligt, das Nervensystem und das Herz am wenigsten (Voit). Dementsprechend nimmt der Körper an Umfang ab, die Bauchwand fällt ein, das Diaphragma sinkt tiefer, so dass die rechte Lunge um eine ganze Rippenbreite tiefer reicht.

Die Kohlensäure-Ausscheidung nimmt in den ersten Tagen des Hungerns, entsprechend der Abnahme am Körpergewichte, ab, um dann in geringerem Maasse beständig zu sinken (Bidder und Schmidt). Die Nitrogenausscheidung nimmt während der Inanition im hohen Grade ab. Diese Abnahme ist ebenfalls am ersten Hungertage am grössten und insbesondere gross, wenn vor dem Hungern viel Eiweiss genossen worden war. Den Verlauf der Nitrogenausscheidung ersieht man sehr gut aus folgender Tabelle, deren Daten in dem Florentiner physiologischen Institute durch Luciani an Succi gewonnen worden waren:

Hungertag	Nitrogen-Ausscheidung *g*	Hungertag	Nitrogen-Ausscheidung *g*
Vor dem Hungern	16·230	12	7·162
1	13·806	14	5.336
2	11·026	16	5.504
3	13·857	18	5.456
4	12·801	20	4.385
5	12·835	22	3.202
6	10·120	24	5.557
7	9·374	26	5.061
8	8·427	28	5.599
9	7·782	30	6.620
10	6·754		

Man sieht, dass die Stickstoffausscheidung am ersten Hungertage stark abnimmt und dass dieselbe nach Verlauf der ersten Hungertage gleichmässiger wird und sehr langsam sinkt. Das Ansteigen gegen das Ende hängt vom Fettgehalte des Körpers ab. So lange das Fett anhält, ist auch die Nitrogenausscheidung relativ mässig, sie nimmt aber zu, sobald das Körperfett auffallend aufgebraucht ist; wie z. B. bei Succi am 24. Hungertage. Im Allgemeinen ist die Fettabnahme in den ersten Hungertagen nicht so gross, wie der Eiweissverlust. Fette Personen verlieren im Ganzen mehr Fett, mit kräftiger Musculatur versehene, fettarme, mehr Eiweiss.

Ranke machte an sich selbst Stoffwechselversuche und schied am zweiten Hungertage binnen 24 Stunden 17·025 *g* Harnstoff, gleich 7·9455 *g* Nitrogen und 3·5654 *g* Kohlenstoff, 0·236 *g* Harnsäure, entsprechend 0·0786 *g* Nitrogen und 0·0843 *g* Kohlenstoff aus, wie er auch 180·85 *g* Kohlenstoff ausathmete. Im Ganzen betrugen also seine Ausscheidungen 8·024 *g* Nitrogen und 184·5 *g* Kohlenstoff oder 50·7 *g* Eiweiss und 198·1 *g* Fett.

Die Kothausscheidung hält auch während des Hungerns an. Die Leber sondert Galle, die Darmwand Darmsaft ab, Epithelzellen lösen sich ab, dies bildet, wenn auch wenig, Koth. So betrug der während der 10 Hungertage von Cetti ausgeschiedene Koth 38·175 *g* Trockensubstanz; auf einen Tag entfallen also 3·818 *g* (Zuntz, Lehmann).

Den Einfluss reiner Fleischkost auf den Stoffwechsel haben Bischoff, Voit und Andere in zahlreichen Versuchen untersucht. Die Versuche ergaben, dass die Menge des ausgeschiedenen Nitrogen, mit der Zunahme der Fleischkost, steigt. Besonders nimmt die Nitrogenausscheidung in der 1—5. Stunde nach der Nahrungsaufnahme zu. Da die Resorption in derselben Zeit am lebhaftesten ist, so folgt, dass die Nitrogenzunahme dem eben genossenen Fleisch entstammt. Wenn sich Jemand beständig mit an Eiweiss reicher Kost nährt, so tritt früher oder später Nitrogengleichgewicht auf; dies Gleichgewicht kann man bei verschiedenen Fleischmengen erreichen. Hat Jemand vor dem Versuch eiweissarme Nahrung genossen, so ist die Nitrogenaufnahme anfangs grösser als die Ausgabe; Eiweiss bleibt im Körper zurück und die Versuchsperson nimmt an Gewicht zu. War hingegen die Ernährung vor dem Versuche sehr reich und die hierauf folgende arm an Eiweiss, dann ist die Nitrogen-

ausgabe einige Zeit grösser als die Aufnahme und das Körpergewicht nimmt ab. Nach einigen Tagen stellt sich aber in beiden Fällen, doch bei verschiedener Eiweissmenge, Nitrogengleichgewicht ein.

Wer sich zum grössten Theile nur mit Fleisch nährt, geniesst viel Eiweiss. Wenn also, zufolge reichen Fleischgenusses die Nitrogenausscheidung zunimmt, so deutet dies immer auf einen gesteigerten Stoffwechsel.

Eiweissgleichgewicht bedeutet noch nicht gleiches Körpergewicht. Das Körpergewicht kann durch Fettaufnahme zunehmen, oder durch gesteigerten Verlust des eigenen Fettes abnehmen.

Ein Mensch kann sich, durch Genuss fettarmen Fleisches allein, nicht im Stoffwechselgleichgewichte erhalten. Um dem Kohlenstoffbedarf eines arbeitenden Menschen zu genügen (328 *g* Kohlenstoff), braucht man 2620 *g* fettarmes Fleisch; so viel Fleisch kann der menschliche Organismus nicht verdauen und resorbiren. J. Ranke konnte von 2000 *g* Fleisch blos 969—1080, Rubner von 1435 *g* alles Fleisch verwerthen.

Mit Fett allein, ohne Eiweiss, kann man sich auch nicht nähren. Wer nur Fett geniesst, scheidet Nitrogen so aus, wie ein Hungernder. Fettnahrung steigert nicht die Zersetzung des Fettes, schont aber das Körperfett (Voit). Ebenso können auch die Kohlehydrate den Eiweisszerfall nicht verhindern. Ranke genoss an einem Tage: 150 *g* Fett, 300 *g* Zucker und 100 *g* Stärke; seine Ausscheidungen betrugen an demselben Tage: 8·16 *g* Nitrogen und 222·9 *g* Kohlenstoff. Das ausgeschiedene Nitrogen entsprach 51·55 *g* Eiweiss. Trotz des Eiweissverlustes stieg sein Körpergewicht um 0·697 *g*, was wohl von zurückgehaltenem Fett und Wasser stammte. Fett und Kohlenhydrate sparen Eiweiss, können es aber nicht ersetzen (Voit).

Anders verhalten sich die Verhältnisse, wenn man neben Fett und Kohlehydraten Eiweiss geniesst. In einem solchen Falle ist der Eiweisszerfall stets geringer als im Hungerzustand oder wie bei reiner Fett-, bezüglich Kohlehydratdiät. Bischoff und Voit fanden, dass ein Versuchsthier, bei Fett und Eiweiss enthaltender Nahrung um 7% weniger Eiweiss zersetzte, als bei reiner Fleischkost, wobei das Nitrogengleichgewicht dennoch hergestellt war. Es scheint auch, nach Untersuchungen von Voit, dass die Kohlenhydrate besser Eiweiss sparen, wie das Fett. Kayser brachte sich selbst, durch gemischte Kost, in Nitrogengleichgewicht und ersetzte darauf 3 Tage lang die Kohlehydrate (340 *g*) mit einer entsprechenden Menge Fett, worauf die Nitrogenausscheidung um 2, 2½ bis 5 *g* stieg. — Aehnliches beweisen auch Beobachtungen von Krug. Krug brachte sich durch reichlichen Genuss einer gemischten Kost in Nitrogengleichgewicht. Er genoss, bei 59 *kg* Körpergewicht, eine Nahrung von 2590 Calorienwerth; auf 1 *kg* Körpergewicht 44 Calorien. Dann vergrösserte er die Nahrungszufuhr 15 Tage lang mit Fetten und Kohlenhydraten bis auf 4300 Calorien, d. h. pro *kg* Körpergewicht auf 71 Calorien und ersparte hiedurch täglich 3·3 *g*, im Ganzen 49·5 *g* Nitrogen, was einer Eiweisszunahme des Körpers von 309 *g* oder 1455 *g* Fleischwerth entsprach. Krug ersparte also Nitrogen, indem er Fett und Kohlehydrate genossen hatte. Es stellte sich auch bei diesen Versuchen heraus, was schon die allgemeine Erfahrung lehrt, dass viel Fleisch nur mit Ueberwindung zu geniessen ist und dass eine passende gemischte Kost dem Bedarf des Menschen am besten entspricht. Ausgiebige Fleischkost ist nach v. Noorden wachsenden, oder an erhöhte Arbeit sich gewöhnenden Personen zu empfehlen, sowie jedesmal anzuwenden, wenn der Fleischbestand des Körpers stark vermindert ist und Hoffnung vorhanden, denselben durch reichliche Nahrung zu ersetzen.

Schliesslich möge hervorgehoben werden, dass der Stoffwechsel noch vom Alter und Körpergewicht wesentlich abhängt. Bei jungen und kleinen Individuen ist der Stoffwechsel reger, der Wärmeverlust, der zum Körpergewicht relativ ausgedehnteren Oberfläche wegen, grösser, daher bedürfen junge, kleine

Personen, im Vergleich zu ihrem Körpergewichte, mehr Nahrung, als ältere und grössere. In vorzüglicher Weise erhellt dies aus der folgenden Tabelle von Rubner:

Körpergewicht in Grammen	Calorien in 24 Stund. nach Abzug der Verbrennungswärme des Kothes	Calorien in 24 Stunden pro 1 *kg*	Oberfläche in Quadratcentimetern	Calorien pro 1 Quadratcentimeter Oberfläche
Kinder von 4·03	368	91·3	3013	1221
„ „ 11·8	966	81·5	7191	1343
„ „ 16·4	1213	73·9	7681	1579
„ „ 23·7	1411	59·5	10156	1389
„ „ 30·9	1784	57·7	12122	1472
„ „ 40·4	2106	52·1	14491	1452
Mann 67·6	2843	42·1	20305	1399

Diese Daten begründen die Thatsache, warum ein Kind auf 1 *kg* Körpergewicht mehr Nahrung bedarf, als ein Erwachsener. Während ein erwachsener Arbeiter auf 1 *kg* Körpergewicht täglich 1·8 *g* Eiweiss, 0·8 *g* Fett und 7·8 *g* Kohlenhydrate benöthigt, braucht ein Kind die von Camerer angegebenen und in folgender Tabelle verzeichneten Mengen dieser Substanzen:

Alter	Eiweiss *g*	Fett *g*	Kohlenhydrate *g*
3—4 Monate alt	4.2	4·8	5·0
$1^1/_2$ Jahr „	4.4	4·0	8·9
3 Jahre „	3·4	3·1	7·7
4 „ „	3·5	2·5	11·0
$8^1/_2$ „ „	2·7	2·1	9·2
$10^1/_2$ „ „	2·9	2·0	11·5

F. KLUG.

Strontium, $\overset{II}{Sr}$ = 87. Leichtmetall aus der Gruppe der Erdalkalimetalle. — Die beiden wichtigsten natürlich vorkommenden Strontiumverbindungen sind das Carbonat (Strontianit, $SrCO_3$) und das Sulfat (Cölestin, $SrSO_4$). Selten findet man Baryt-Cölestin ($BaSO_4 + SrSO_4$), Brewsterit (ein Doppelsilicat des Al mit Sr und Ba). Spurenweise kommt Strontium in vielen Mineralquellen und Soolen, im Meerwasser, in manchen Fucus-Arten vor. Dargestellt wird elementares Strontium durch Elektrolyse des geschmolzenen Chlorides. Es bildet ein messinggelbes Metall vom specifischen Gewicht = 2·5, das sich an der Luft nicht hält (daher unter Petroleum aufbewahrt wird) und Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Strontiumhydroxyd und Entwicklung von Wasserstoff zersetzt.

Von seinen Verbindungen sind in letzter Zeit mehrere in die therapeutische Praxis eingeführt worden.

Strontiumbromid, *Strontium hydrobromicum*, *Bromidum Strontii*, $SrBr_2$, auch *Strontium bromatum* genannt, entsteht durch Lösen von Strontiumcarbonat oder Oxyd in wässeriger Bromwasserstoffsäure. Es krystallisirt in langen, 6 H_2O einschliessenden Nadeln, die beim Erhitzen zuerst im eigenen Krystallwasser schmelzen. Bei fortgesetztem Erhitzen wird die Masse unter Wasserverlust wieder fest und schmilzt erst in Glühhitze, ohne sich zu zersetzen. In Wasser ist die Verbindung löslich. Es wurde gegen Dyspepsie und Morbus Brightii empfohlen; ausserdem soll es als Antiepilepticum allen anderen Bromsalzen vorzuziehen sein, da es keine Magenbeschwerden verursacht.

Strontiumchlorid, $SrCl_2$, durch Lösen des Carbonates in Salzsäure erhältlich mit 6 H_2O in langen, hexagonalen Tafeln oder Nadeln von scharfem, bitterem Geschmack; es ist luftzerfliesslich, in Wasser und Alkohol leicht löslich. (Unterschied von Cl_2Ba, das in absolutem Alkohol unlöslich ist!)

Strontiumjodid, *Strontium hydrojodicum, Strontium jodatum,* SrJ_2, wird ähnlich den beiden vorigen gewonnen. Es bildet hexagonale Tafeln mit 6 H_2O, ist leicht löslich und zersetzt sich beim Glühen an der Luft unter Entwicklung von Jod und Rücklassung von Strontiumoxyd. LABORDE hat es an Stelle von Jodkalium in wässeriger Lösung (4:30) bei Herzaffectionen empfohlen.

Strontiumoxyd, Strontian, SrO, entsteht bei der Verbrennung von metallischem Sr, ferners durch Glühen des Nitrates oder Carbonates als weissgraue poröse Masse, die sich mit Wasser zu **Strontiumhydroxyd**, $Sr(OH)_2$, verbindet. Letzteres, auch als Strontiumhydrat bekannt, ist eine weisse Substanz, die sich in Wasser, leichter als Aetzkalk, zu einer klaren, kaustisch schmeckenden und wirkenden Flüssigkeit von alkalischer Reaction (Strontianwasser) löst.

Strontiumnitrat, Strontiansalpeter, *Strontium nitricum,* $Sr(NO_3)_2$, bildet sich beim Lösen des Carbonates in Salpetersäure; beim Eindampfen der Lösung zur Krystallisation erhält man es (wenn aus warmer Lösung auskrystallisirt) in wasserfreien Octaëdern oder (aus kalter Lösung) in 4 H_2O einschliessenden flächenreichen, monoklinen Krystallen, die in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich sind. — Mit brennbaren Körpern gemischt und entzündet, explodirt es unter Entwicklung einer rothen Flamme. (Daher seine Anwendung in der Feuerwerkerei.) Therapeutisch fand es Anwendung gegen Gelenksrheumatismus.

Strontiumsulfat, $SrSO_4$, kommt in der Natur als Cölestin in rhombischen Krystallen oder faserigen, derben Massen, mitunter bläulich gefärbt, vor. Dargestellt wird es durch Fällung einer Strontiumchlorid- oder Nitratlösung mit Schwefelsäure oder einem löslichen Sulfat; es bildet eine weisse, krystallinische Masse, deren Wasserlöslichkeit in der Mitte steht zwischen der des Calciumsulfates und des Baryumsulfates.

Strontiumsulfit, $SrSO_3$, entsteht bei der Einwirkung von Alkalisulfiten auf lösliche Strontiumsalze. Es bildet ein pulveriges, schwer lösliches Salz, das beim Glühen zersetzt wird und gelbgrünlich phosphorescirt.

Strontiumcarbonat, $SrCO_3$, kommt in der Natur als Strontianit, isomorph mit Aragonit ($CaCO_3$) vor. Künstlich wird es durch Fällung einer Strontiumsalzlösung mittels eines löslichen Carbonates als amorpher, zarter weisser Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser dichter und filtrirbar wird, erhalten. Durch anhaltendes Kochen mit einem Ueberschuss von Salmiak wird es in Chlorstrontium umgewandelt. Strontianit ist das meist benutzte Ausgangsmaterial für die Darstellung der übrigen Sr-Verbindungen.

Strontiumphosphat, *Strontium phosphoricum,* $SrHPO_4$, durch Fällen von Strontiumchlorid oder -nitrat mit der berechneten Menge Natriumphosphat als weisses, nahezu geschmackloses Pulver erhältlich, wird an Stelle von Calciumphosphat zur Einführung von Phosphor in den Organismus empfohlen. — Bei dem fraglichen Werthe solcher Phosphatgaben überhaupt, dürfte mindestens diese Indication sich wohl nicht lange halten.

Strontiumacetat, essigsaures Strontium, Strontium aceticum, $Sr(CH_3COO)_2 + \frac{1}{2} H_2O$, entsteht beim Lösen des Carbonates in Essigsäure. — Es ist ein weisses, krystallinisches, in Wasser leicht lösliches Pulver, das gegen Bandwürmer empfohlen wurde. Aehnlichem Zwecke soll das **Strontiumlactat**, $Sr(C_3H_5O_3)_2 + 3 H_2O$, dienen, das durch Lösen von Strontiumhydroxyd oder Carbonat in Milchsäure und Abdampfen der Lösung in Form weisser, leicht löslicher Körner erhalten wird. Seine wurmabtreibende Wirkung ist schwächer, als die des Acetates. — PAUL und Andere empfehlen das Mittel bei Albuminurie. Obgleich kein Diureticum, soll es die Menge des

abgeschiedenen Eiweisses vermindern und die Krankheitserscheinungen im allgemeinen bessern.

Nachweis, Bestimmung und Prüfung der Strontiumverbindungen. Alle Strontiumverbindungen färben die farblose Flamme intensiv roth; ihr Spectrum enthält an charakteristischen Linien mehrere im Roth und eine im Violett. Durch verd. SO_4H_2, ebenso durch Gypswasser wird Strontiumsulfat $SrSO_4$ gefällt. Durch Ammoncarbonat entsteht, namentlich beim Erwärmen, ein Niederschlag von Strontiumcarbonat CO_3Sr. — Die quantitative Bestimmung erfolgt als Sulfat; etwa vorhandenes Baryum kann vorher durch Kieselflusssäure ausgefällt werden. — Bei den medicinisch verwendeten Strontiumpräparaten ist der Nachweis der An- oder Abwesenheit von Baryum von Wichtigkeit, weil letzteres, namentlich bei länger fortgesetztem Gebrauch unreiner Strontiumpräparate leicht zu Vergiftungserscheinungen Veranlassung geben könnte. Dazu können folgende Reactionen dienen: 1. Kieselflusssäure fällt nur Baryum, aber kein Strontium. — 2. Wenn das Chlorid vorliegt, so muss sich bei Behandlung mit absolutem Alkohol alles lösen; Cl_2Ba ist in absolutem Alkohol (nur in diesem!) unlöslich. — 3. Beim Versetzen der wässerigen Lösung des Präparates mit einer Lösung von Strontiumsulfat darf weder Niederschlag, noch Trübung auftreten. — 4. Nach Patein gibt Kaliumbichromat nur mit Baryum einen Niederschlag, mit Strontium nicht; es darf also auch eine gesättigte Lösung des Strontiumsalzes sich mit Kaliumbichromatlösung nicht trüben. — 5. Der empfindlichste Nachweis ist der spektroskopische. Das Baryumspektrum enthält ausser einer hellrothen Linie (ε) noch mehrere grüne Linienbanden, von denen besonders eine hellgrüne auch bei minimalen Spuren von Baryum noch sichtbar ist. Diese allzugrosse Empfindlichkeit dürfte vielleicht der Anwendung dieser Methode zur Untersuchung der pharmaceutischen Strontiumpräparate im Wege stehen.

A. KWISDA.

Terpene und Harze. Terpene sind in der Natur weit verbreitete Producte, deren chemische Constitution lange Zeit im Unklaren war und erst in jüngster Zeit sich aufzuhellen begonnen hat. Sie sind Kohlenwasserstoffe von der allgemeinen Formel $(C_5H_8)n$. Die Terpene stehen in naher Beziehung zu Cymol, $C_{10}H_{14}$ = p-Methylpropylbenzol ($C_6H_4CH_3C_3H_7$), in das sie durch Entziehung von 2 Wasserstoffatomen übergeführt werden können. Dasselbe folgt aus ihrer Oxydirbarkeit in p-Toluylsäure und Terephtalsäure ($C_6H_4(COOH)_2$). Die Terpene können demnach als Dihydrocymole, $C_{10}H_{14}.H_2$ aufgefasst werden. Die vielen Terpene verschiedener Herkunft leiten sich von einer kleinen Anzahl Stammsubstanzen ab. Eingetheilt werden sie nach ihrer Fähigkeit, sich mit 1 oder 2 Molekeln Brom oder Bromwasserstoff zu verbinden. Man unterscheidet demnach folgende Gruppen:

1. **Pinengruppe. Pinen**, $C_{10}H_{16}$, bildet den Hauptbestandtheil des Terpentinöls, Eucalyptusöls, Wachholderbeeröls etc.

Terpentin ist der Harzsaft verschiedener Coniferen, aus denen er durch Einschnitte in die Stämme gewonnen wird. Der gemeine Terpentin wird hauptsächlich aus der Strandkiefer (Pinus maritima), der Schwarzkiefer (Pinus Laricio), der gemeinen Kiefer (Pinus silvestris), ferner aus nordamerikanischen Coniferen (Pinus australis, Pinus Taeda) erzeugt. Der Terpentin ist gelblichweiss, dickflüssig, von eigenthümlichem Geruch (nach Terpentinöl) und bitterem Geschmack. Er enthält zuweilen weissliche krystallinische Ausscheidungen, die sich beim Erwärmen lösen.

Terpentin reagirt sauer; er ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, Chloroform; theilweise löslich in Schwefelkohlenstoff und Petroläther, unlöslich in Wasser. Terpentin besteht aus einem Gemenge von ca. 70—85 Theilen Harz und ca. 30—15 Theilen Terpentinöl; deutscher Terpentin enthält

32%, französischer 25%, amerikanischer 17% Terpentinöl. Das Harz des Terpentins besteht aus Harzsäuren und Anhydriden derselben, und zwar ist im deutschen und amerikanischen Terpentin Abietinsäure $C_{44}H_{64}O_5$, im französischen Pimarsäure $C_{20}H_{30}O_2$ enthalten. Der Pimarsäure verwandte Harzsäuren sind die Silvinsäure und Pininsäure. Terpentin enthält ferner eine paraffinartige Substanz zu 0·5—2%, einen Bitterstoff, der mit Bleiacetat, Eisenchlorid, Gerbsäure Niederschläge gibt, und 5—10% Wasser.

Terpentinöl, das ätherische Oel des Terpentins. Destillirt man Terpentin mit Wasser, so geht Terpentinöl über, während das Harz als „Colophonium" (Geigenharz) zurückbleibt. Terpentinöl ist farblos, dünnflüssig, von brennendem Geschmack und charakteristischem Geruch; spec. Gewicht = 0·855—0·865, Siedepunkt 158—160°. In Wasser ist es fast unlöslich; es löst sich in absol. Alkohol und Aether, während es selbst Schwefel, Phosphor, Harze, Kautschuk, löst. Technisch findet es vielseitige Verwendung zu Lacken, Firnissen, Oelfarben u. s. w. — Nach der Herkunft aus verschiedenen Terpentinarten unterscheidet man mehrere Terpentinöle, die namentlich in ihrem Rotationsvermögen von einander abweichen.

Terpentinöl absorbirt, an der Luft stehend, allmählich Sauerstoff, denselben zugleich in Ozon verwandelnd. Altes Terpentinöl dient als Ozonüberträger. Durch Sauerstoffaufnahme verharzt es unter Bildung von Säuren (Ameisen- und Essigsäure).

Der Hauptbestandtheil der verschiedenen Terpentinöle ist das Pinen, $C_{10}H_{16}$; spec. Gew. = 0·858 bei 20°; Siedepunkt 155—156°. Das Pinen existirt in optisch verschiedenen Modificationen: als rechtsdrehendes, linksdrehendes und optisch inactives Pinen. Beim Erhitzen auf 250—300° verwandelt sich Pinen in Dipenten $C_{10}H_{16}$ und Metaterebenten $C_{20}H_{32}$. Beim Erhitzen mit Jod geht Pinen in Cymol, $C_{10}H_{16}$ (p-Methylpropylbenzol) über. Pinen lässt sich durch geeignete Behandlung in die Terpene: Camphen, Dipenten (Limonen), Terpinen, Terpinolen, sowie in die sauerstoffhaltigen Körper: Borneol, Campher, Terpinhydrat, Terpineol und Cineol überführen. Pinen verbindet sich mit einem Molecül Chlor oder Brom, bezw. einem Molecül Chlor- oder Bromwasserstoff. — Pinenhydrochlorid, $C_{10}H_{16}.HCl$, entsteht durch Einleiten von Salzsäure in gekühltes Pinen; es bildet eine weisse Krystallmasse, die bei 125° schmilzt, und bei 208° siedet; wegen des Geruches wird es als „künstlicher Campher" bezeichnet.

Terpinhydrat. Lässt man Pinen mit Wasser, bei Gegenwart von etwas Säure, an der Luft stehen, so nimmt es drei Molecüle Wasser auf unter Bildung von Terpinhydrat, $C_{10}H_{20}O_2 + H_2O$. Terpinhydrat bildet glänzende, farblose, rhombische Krystalle, ist fast geruchlos, von schwach gewürzig-bitterlichem Geschmack; es schmilzt bei 116°, verliert dabei Wasser und geht in Terpin $C_{10}H_{18}(OH)_2$ über, das bei 184° schmilzt, und bei 258° siedet. — Terpinhydrat löst sich in 250 Theilen kaltem oder 32 Theilen siedendem Wasser, in über 10 Theilen kalten oder 2 Theilen siedenden Alkohols, in über 100 Theilen Aether, in ca. 200 Theilen Chloroform, in 1 Theil siedender Essigsäure. In Schwefelsäure löst es sich mit orangegelber Farbe. — Terpin ist ein Glycol; es bildet mit Säuren Ester, die sehr unbeständig sind. — Halogenwasserstoffsäuren verwandeln Terpinhydrat in die Dipentenderivate: $C_{10}H_{16}.2\,HCl$ und $C_{10}H_{16}.2\,HBr$. — Beim Kochen von Terpinhydrat mit Schwefelsäure entsteht durch Wasserabspaltung Terpineol $C_{10}H_{16}(OH)$, durch weitere Wasserabspaltung entsteht Dipenten, Terpinen, Terpinolen und Cineol.

2. **Camphengruppe. Camphene**, $C_{10}H_{16}$, sind feste Terpene, die aus den Halogenwasserstoff-Verbindungen der Pinene durch Abspaltung von Halogenwasserstoff gebildet werden. Terecamphen entsteht aus Terebenthen und ist linksdrehend; Austrocamphen und Australen ist rechtsdrehend; Bor-

neocamphen aus Bornylchlorid ist optisch inactiv. Die Camphene bilden krystallinische Massen, die bei 47—51° schmelzen und bei 156—157° sieden. — Mit Chlorwasserstoffsäure bildet Camphen ein leicht zersetzliches Additionsproduct $C_{10}H_{16}.HCl$; mit Brom bildet es kein Additions-, sondern ein Substitutionsproduct $C_{10}H_{15}Br$.

3. **Limonen- oder Citrengruppe. Limonen oder Citren**, $C_{10}H_{16}$, ist der Hauptbestandtheil des ätherischen Oeles der Citronen- und Orangenschalen. Wohlriechende Flüssigkeit; spec. Gew. 0·844—0·847 bei 20°; Siedepunkt 175°; rechtsdrehendes Citren bindet leicht vier Affinitäten Halogen.

4. **Cinen- oder Dipentengruppe. Dipenten oder Cinen**, $C_{20}H_{16}$, entsteht aus den vorigen Gruppen durch Erhitzen auf 300°; es entsteht auch aus Terpinhydrat, Terpineol oder Cineol durch Entziehung von Wasser. Angenehm riechende Flüssigkeit, optisch inactiv; spec. Gew. 0·853; Siedepunkt 180—182°. Es verbindet sich leicht mit 2 Molecülen Halogen bezw. Halogenwasserstoff.

5. **Terpinolen**, $C_{10}H_{16}$, entsteht aus Terpinhydrat, Terpineol oder Cineol durch Kochen mit verd. Schwefelsäure. Siedepunkt 155—190°. Verbindet sich mit 2 Molecülen Halogen bezw. Halogenwasserstoff.

6. **Sylvestren**, $C_{10}H_{16}$, findet sich im russischen und schwedischen Terpentinöl; rechtsdrehend, bei 175—178° siedend. Mit 2 Molecülen Brom oder Halogenwasserstoff charakteristische Verbindungen bildend.

7. **Terpinen** und **Phellandren**, $C_{10}H_{16}$, vermögen weder Brom noch Halogenwasserstoff zu binden. Terpinen entsteht aus Pinen durch Schütteln mit conc. Schwefelsäure, ferner aus Dipenten, Terpin, Cineol, Phellandren durch Kochen mit verd. Schwefelsäure. Natürlich vorkommend im Cardamomöl. Siedet bei 180°; ist sehr beständig; lässt sich in kein anderes Terpen umwandeln.

8. **Sesquiterpene**, $C_{15}H_{24}$, finden sich in vielen ätherischen Oelen (Cubeben-, Patschuli-, Galbanum-, Sadebaumöl).

9. **Diterpene**, $C_{20}H_{32}$. Colophen, entsteht durch Destillation von Colophonium; siedet bei 318°.

Harze. Mit den Terpenen nahe verwandt sind die Harze. Sie sind im Pflanzenreich weit verbreitet, namentlich in der Rinde tropischer Gewächse, aus der sie durch Einschnitte oder durch Auskochen mit Alkohol gewonnen werden. Sie stellen stets Gemenge mehrerer harzartiger Stoffe, oft auch mit ätherischen Oelen oder Gummi dar. Man unterscheidet nach der Consistenz:

1. Hartharze; hart, spröde, geruch- und geschmacklos; hierzu gehört das fossile Harz: der Bernstein. Die Lösungen der Hartharze in Alkohol, Aether oder Terpentinöl bilden die sog. Harzfirnisse.

2. Weichharze; lassen sich bei gewöhnlicher Temperatur kneten, sind oft von charakteristischem Geschmack. — Balsame sind zähflüssige Lösungen von Harz in ätherischen Oelen oder Terpentinöl.

3. Gummi- oder Schleimharze; mit Pflanzenschleim oder Gummi gemengt.

Die natürlichen Harze bestehen aus einem Gemenge von Harzsäuren. Durch Alkali werden dieselben in Harzseifen verwandelt, aus denen durch Säure wieder die Harzsäuren ausgefällt werden. Durch Schmelzen mit Alkali entstehen aus ihnen Resorcin, Phloroglucin, Protocatechusäure und Aehnliches, durch Destillation mit Zinkstaub: Benzol, Naphtalin etc. — Die Harze sind unlöslich in Wasser, zum Theil löslich in Alkohol, löslich in Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, ätherischen und fetten Oelen. Sie sind nicht flüchtig, brennen mit russender Flamme, und geben bei trockener Destillation brennbare Gase und Oele.

Colophonium, Geigenharz, bleibt bei der Destillation des Terpentins zurück; es besteht grösstentheils aus Abietinsäure ($C_{44}H_{64}O_5$ oder $C_{20}H_{30}O_2$),

die durch absoluten Alkohol ausgezogen wird, in Blättchen krystallisirt und bei 137° bezw. 149° schmilzt.

Gallipotharz, aus Pinus maritima, enthält Pimarsäure $C_{20}H_{30}O_2$, die bei 210° schmilzt.

Gummilack, aus ostindischen Ficusarten, bildet geschmolzen den Schellack.

Bernstein, besteht aus Bernsteinsäure, 2 Harzsäuren und einem flüchtigen Oele.

Zu den Gummiharzen gehören Gummigutti, Euphorbium, Asa foetida, ferner Kautschuk und Guttapercha.

Kautschuk. Der Kautschuk wird aus gewissen Arten der tropischen Pflanzenfamilien Artocarpeae, Apocyneae und Euphorbiaceae dargestellt. Man gewinnt den Kautschukmilchsaft durch Anschneiden oder Anbohren der Stämme. Zur Abscheidung des Kautschuks trocknet man entweder den Milchsaft über Kohlenfeuer (Brasilien) oder lässt ihn in Gruben von der Sonne trocknen (Westafrika), oder setzt, zur schnelleren Abscheidung des Kautschuks kochendes Wasser oder Kochsalz oder Alaun zu (Ostindien). Nach dem Herkommen und der Behandlungsweise des Kautschuks unterscheidet man eine ganze Anzahl Handelssorten. Kautschuk ist von bräunlicher oder schwarzer Farbe, geschmacklos, von charakteristischem Geruch, undurchsichtig, aber an den Kanten durchscheinend; spec. Gew. 0·92—0·96. Kautschuk ist in höchstem Maasse elastisch; in der Kälte wird er hart; in erwärmtem Zustande wird er durch Kneten weich und plastisch, ohne mehr elastisch zu sein. Der zerkleinerte und gereinigte Kautschuk wird durch Kneten in der Wärme in eine compacte homogene Masse verwandelt, die in sog. Patentblätter zerschnitten wird. Die praktische Verwendbarkeit des Kautschuks wird dadurch sehr beschränkt, dass er bei 0° hart, bei 30—50° weich und unelastisch ist; ferner, dass er von Chemikalien leicht angegriffen wird. Dieser Uebelstand wird beseitigt durch das sog. Vulcanisiren des Kautschuks: durch Erhitzen des Kautschuks auf 115—120° mit 10—15% Schwefel oder durch Kneten mit Schwefelblumen und nachträgliches Erhitzen auf 132—140° entsteht eine Modification, der sogenannte Vulcanisirte Kautschuk, der bei —20° wie bei + 100° gleich elastisch bleibt, und hierdurch sowie durch seine Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agentien die mannigfachste technische Verwendung ermöglicht.

Guttapercha; der durch Einschnitte gewonnene Milchsaft gewisser Sapotaceen, besonders von Isonandra Gutta in Ostindien. Der Milchsaft gerinnt spontan, und wird dann zu conpacten Massen geknetet. Die Guttapercha fühlt sich fettig an, ist geschmacklos, riecht erwärmt kautschukähnlich, ist zäh, wenig elastisch, lässt sich in der Richtung der Fasern stark dehnen. Bei 25° wird Guttapercha biegsam, bei 48° unter Druck knetbar, bei 55—60° gut plastisch, bei 100° erweicht sie und wird klebrig. Die erwärmte Guttapercha lässt sich in jede Form pressen; sie bewahrt — auch nach dem Erkalten — die feinsten eingeprägten Details, und wird daher in der Galvanoplastik viel verwendet. Guttapercha widersteht den meisten Lösungsmitteln; in Wasser ist sie völlig unlöslich, in Alkohol, Aether, Oelen nur wenig löslich, in Chloroform und Schwefelkohlenstoff dagegen leicht löslich. Von conc. Alkalien und Salzlösungen sowie verdünnten Säuren wird sie nicht angegriffen.

Wie Kautschuk kann man Guttapercha vulcanisiren, wodurch sie die unangenehme Eigenschaft verliert bei 40—60° zu erweichen. Das Vulcanisiren erfolgt hier durch Behandeln mit unterschwefligsaurem Blei oder Zink. Guttapercha findet wegen ihrer Undurchdringlichkeit gegen Wasser und ihrer Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agentien die mannigfachste technische Verwendung.

Im Anschluss hieran erwähnen wir noch das Wachs.

Wachs ist ein Gemenge von fettähnlichen Körpern, die aber im Gegensatz zu den echten Fetten beim Kochen mit Kalilauge kein Glycerin geben, an der Luft nicht ranzig werden, beim Erhitzen kein Acroleïn entstehen lassen. — Bienenwachs ist vom spec. Gew. 0·96—0·97, in der Kälte spröde, erweicht in der Handwärme, schmilzt bei 60—63°; es ist unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, fetten und ätherischen Oelen; Aether löst 50%, siedender Alkohol bis 20% des Wachses. Der in Alkohol lösliche Theil ist Cerotinsäure $C_{27}H_{54}O_2$, die bei 78° schmilzt; ungelöst bleibt Palmitinsäuremyricyläther $C_{16}H_{31}O_2.C_{30}H_{61}$, zurück. Ausserdem enthält Wachs 4—5% bei 25° schmelzendes Ceroteïn, dem es seine Fettigkeit verdankt, ferner 2 Kohlenwasserstoffe, Heptacosan $C_{27}H_{56}$ und Hentricontan $C_{31}H_{64}$, und mehrere Alkohole $C_{25}H_{52}O$ bis $C_{31}H_{64}O$.

Pflanzenwachs, Japanisches Wachs, von Rhus succedanea, ist fetter und talgartiger als Bienenwachs; besteht aus Cerotinsäure-Cerylester $C_{28}H_{53}O_2.C_{27}H_{55}$. — Carnaubawachs, der wachsartige Ueberzug der Blätter einer brasilianischen Palme, ist von grösserer Festigkeit und höherem Schmelzpunkt (83°), enthält freien Cerylalkohol $C_{27}H_{56}O$, und verschiedene Säureester.

R. HEINZ.

Toluol und Toluolverbindungen. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe mit einem Benzolkerne, das Benzol und seine Homologen, finden sich neben solchen mit zwei und mehr Benzolkernen grösstentheils fertig gebildet vor in dem bei der Leuchtgasfabrikation und der Hüttencokes-Darstellung aus Steinkohlen als Nebenproduct resultirenden Steinkohlentheer. Seit im Jahre 1856 der erste Anilinfarbstoff (PERKINS Mauveïn) entdeckt wurde, dem sich eine unabsehbare Reihe der prächtigsten künstlichen Farbstoffe anschliessen sollte, seit man erkannt hatte, dass die Rohmaterialien, welche zur Darstellung dieser Farbstoffe nothwendig waren, in jenem Theer enthalten sind, der in jeder Leuchtgasfabrik sich ansammelte, bemächtigte sich die Industrie dieses Abfallproductes, begann dasselbe in seine einzelnen Bestandtheile zu zerlegen, und hob es zu einer ungewohnten Bedeutung empor.

Einer der hervorragendsten Mitarbeiter an der Entwickelung der Theerproductenindustrie — HEINRICH CAVO — schildert mit folgenden Worten das weite Gebiet der Anwendungen, das sich die Theerpräparate erobert haben:

„Hier der Steinkohlentheer — einst ein lästiges Abfallproduct — dort seine Derivate, das Heer der aromatischen Verbindungen mit ihren zahllosen und täglich sich mehrenden Anwendungen in der Wissenschaft, der Kunst und den Gewerben, unentbehrliche Hilfsmittel in der Hand des Forschers, des Physiologen, des Bakteriologen, des Arztes, dienstbar den vielgestaltigen Bedürfnissen der Färbekunst, der Malerei, des Lichtdruckes, der Sprengtechnik; neben dem künstlichen Farbstoff das synthetische fiebervertreibende Heilmittel, das Aroma der Pflanzenwelt und des Moschus, Genussmittel, hundertmal süsser als der Zucker, Explosivstoffe von verheerender Wirkung!“

Aus wissenschaftlichen Untersuchungen hervorgegangen, hat die Steinkohlentheerindustrie wiederum der wissenschaftlichen Arbeit mächtige Förderung gebracht. Indem Verbindungen leicht in beliebiger Quantität zugänglich wurden, die sich der Chemiker früher in mühsamen und langwierigen Processen selbst bereiten musste, wurde das Studium ihrer Umwandlungen wesentlich erleichtert; und der Reiz, durch dieses Studium vielleicht auch wieder Ergebnisse zu erzielen, die einer praktischen Verwerthung fähig sind, begünstigte naturgemäss den Eifer und das Interesse, das man der Chemie der Theerbestandtheile zuwandte. So gingen Industrie und Wissenschaft hier stets Hand in Hand und förderten sich gegenseitig in so hohem Grade wie kaum auf irgend einem anderen Gebiete.

Wenn sonach die wissenschaftliche Entwickelung der „aromatischen Chemie“ unzertrennlich mit dem Aufblühen der Theerindustrie verknüpft ist, so muss die Schilderung der aromatischen Substanzen, auch fortwährend auf ihre technische Herkunft und Verwendung Bezug nehmen.

Unter den indifferenten Bestandtheilen des Steinkohlentheeres stehen an Menge und Bedeutung in erster Reihe die Kohlenwasserstoffe. Unter diesen

wiederum spielen die aliphathischen Kohlenwasserstoffe nur eine unbedeutende Rolle. Charakteristisch für den Steinkohlentheer sind vielmehr die aromatischen Kohlenwasserstoffe. Wir besitzen in ihm eine reichliche Quelle für das Benzol selbst und eine grössere Reihe seiner Homologen, wie Toluol, Xylole, Tri- und Tetramethylbenzole.

Von der grossen Zahl der bisher isolirten Theerbestandtheile werden nur wenige im regelmässigen Betriebe der Theerdestillation rein dargestellt. Es sind dies: Benzol, Toluol, Naphtalin, Anthracen und Phenol.

Die Benzolkohlenwasserstoffe lassen sich auch synthetisch darstellen; ihre Bildung bei der trockenen Destillation der Steinkohle verdanken sie wohl zum grössten Theile synthetischen Processen, durch welche einfachere Kohlenwasserstoffe der Fettreihe unter dem Einflusse der hohen Temperatur sich zu den aromatischen Kohlenwasserstoffen condensiren. Es verdient hervorgehoben zu werden, dass in den Produkten dieser pyrogenetischen Processe von den Homologen des Benzols fast ausschliesslich die Methylderivate aufgefunden sind (Toluol, Xylole etc.).

Während diese Reactionen Uebergänge aus der Fettreihe zu den aromatischen Kohlenwasserstoffen darstellen, sind nunmehr zwei höchst wichtige Methoden zu besprechen, welche den Uebergang von niederen Gliedern zu höheren Gliedern innerhalb der Reihe der Benzolkohlenwasserstoffe selbst ermöglichen.

Die von Wurtz aufgefundene Synthese aliphatischer Kohlenwasserstoffe durch Einwirkung von Natrium auf Halogenalkyle modificirten Tollens und Fittig 1864, indem sie das Natrium auf das Gemisch eines aromatischen Halogenderivates mit einem Halogenalkyl reagiren liessen. In dieser Form kann sie zur Herstellung von Homologen des Benzols dienen, z. B.

$$C_6H_5Br + CH_3Br + 2\,Na = C_6H_5CH_3 + 2\,NaBr.$$

In zahlreichen Fällen ist diese „Fittig'sche Synthese" angewendet worden, sie erwies sich als vortreffliches Mittel zur Constitutionsbestimmung der Benzolhomologen, welche sich im Steinkohlentheer finden. Mit ihrer Hilfe lieferten Fittig und Tollens unter anderem den endgiltigen Beweis, dass das Toluol ein Methylbenzol ist.

Die zweite Reaction verdankt man Friedel und Craft, welche im Jahre 1877 entdeckten, dass das Aluminiumchlorid die Fähigkeit besitzt, aus Gemischen von Kohlenwasserstoffen und organischen Halogenverbindungen, Halogenwasserstoff in häufig recht glatter Reaction abzuspalten. Die Friedel-Craft'sche Reaction hat seither eine geradezu staunenswerthe Fruchtbarkeit entfaltet und gehört heute zu den meist benutzten Hilfsmitteln bei der Synthese der aromatischen Verbindungen.

Toluol, C_7H_8, wurde 1837 von Pelletier und Walter in Condensationsproducten, welche bei der Leuchtgasbereitung aus Harz abfielen, entdeckt. Es findet sich ferner im animalischen Theer und im Steinöl von Burmah in Hinterindien und von Galizien. Es entsteht bei der trockenen Destillation des Tolubalsams, des Drachenblutes, des Holzes etc., dargestellt wird es durch wiederholte Fractionirung des leichten Steinkohlentheeröles. Letzteres Toluol enthält kleine Mengen des dem Thiophen sehr ähnlichen Thiotolens (Methylthiophen).

Das Toluol ist eine farblose, leicht bewegliche, dem Benzol sehr ähnliche Flüssigkeit von 0·872 spec. Gewicht bei 15°, welche bei 110° siedet. Es erstarrt noch nicht bei —20°.

Halogenderivate des Toluols: Sowohl im Benzol, als auch in seinen Homlogen können durch directe Einwirkung von Chlor und Brom ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Halogenatome ersetzt werden. Die substituirende Wirkung des Chlors wird wesentlich gefördert durch die Gegenwart von etwas Jod, Eisenchlorid oder Molybdänpentachlorid. Die Halogen-

substitutionsproducte des Toluols existiren in 2 Classen (cf. Benzyl- und Benzoylverbindungen p. 249).

Wirken Chlor und Brom auf Toluol ein, so findet in der Kälte nur eine Substitution am Benzolkerne statt, wogegen in der Wärme nur eine Substitution in der Seitenkette bewirkt wird:

$$C_6H_5CH_3 + 2\,Cl = C_6H_4ClCH_3 + HCl \text{ (kalt).}$$
$$C_6H_5CH_3 + 2\,Cl = C_6H_5CH_2Cl + HCl \text{ (heiss).}$$

Chlortoluole: $C_6H_4ClCH_3$. Beim Choriren und Bromiren von Toluol entstehen Para- und Orthoderivate in nahezu gleichen Mengen. Erstere sind fest und sieden etwas höher als die flüssigen Orthoproducte. In reinem Zustande erhält man die Halogentoluole aus den Amidotoluolen, indem man die NH_2-Gruppe mittelst der Diazoverbindung durch Halogene ersetzt. Beim Erhitzen mit Chromsäuregemisch werden die Para- und Metaderivate zu den entsprechenden substituirten Benzoësäuren oxydirt, während die Orthoverbindungen nur schwierig angegriffen und vollständig verbrannt werden.

Parachlortoluol, $C_6H_4ClCH_3$ (1·4), erstarrt bei 0°, schmilzt bei 6·5° und siedet bei 160°. Gibt mit Chromsäure oder Salpetersäure oxydirt Parachlorbenzoësäure.

Orthochlortuol (1·2), aus Toluol oder Orthotoluidin, ist flüssig und siedet bei 156° durch gew. Schwefelsäure wird es bei 150° zu einer Sulfosäure gelöst.

Metachlortoluol (1·3) ist aus Chlorparatoluidin durch Ersetzung von NH_2 durch H erhalten worden. Siedet bei 150° und gibt Metachlorbenzoësäure.

Parabromtoluol $C_6H_4BrCH_3$ (1·4), aus Toluol und Paratoluidin, schmilzt bei 28·5° und siedet bei 185°. Metabromtoluol (1·3) entsteht durch Bromiren von Acetparatoluidin $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\NHC_2H_3O\end{cases}$ und Ersetzen der Amidogruppe durch Wasserstoff. Orthobromtoluol (1·2) zugleich neben der Paraverbindung beim Bromiren von Toluol entstehend, siedet bei 182—183°.

Parajodtoluol $C_6H_4JCH_3$ (1·4), aus Paratoluidin, krystallisirt in glänzenden Blättchen, schmilzt bei 35° und siedet bei 211°. Metajodtoluol (1·3) ist flüssig und siedet bei 207°, Orthojodtoluol (1·2) ist flüssig und siedet bei 205°.

Mehrfach halogen-substituirte Toluole sind in grosser Zahl bekannt.

Ueber die in der Seitenkette substituirten Toluole siehe pag. 249.

Nitroderivate des Toluols. Diejenige Methode, welche zur Entdeckung der aliphatischen Nitroverbindungen führte — die Umsetzung von Halogenverbindungen mit Silbernitrat — ist zur Gewinnung von aromatischen im Kern nitrirten Verbindungen wegen der Reactionsträgheit der aromatisch gebundenen Halogenatome nicht anwendbar.

Für die aromatischen Körper ist es dagegen in hohem Grade charakteristisch, dass sie bei der Einwirkung von Salpetersäure sehr leicht in Nitroverbindungen übergehen. Es findet hierbei am Benzolkerne, nicht dagegen in den der Fettkörpergruppe angehörenden Seitenketten, unter Austritt von Wasser, Ersatz eines oder mehrerer Wasserstoffatome durch die Nitrogruppe NO_2 derartig statt, dass der Stickstoff derselben direct am Kohlenstoff gebunden wird: $C_6H_5CH_3 + HNO_3 = C_6H_4\begin{cases}CH_3\\NO_2\end{cases} + H_2O$.

Da nun die Nitrogruppen wiederum der mannigfachsten Metamorphosen sich fähig erweisen, so hat die Nitrirbarkeit für den Ausbau der aromatischen Gruppe die grösste Bedeutung erlangt. Auf dem Wege, den der synthetisch arbeitende Chemiker einschlägt, um von einer aromatischen Stammsubstanz zu irgend einem beliebigen Derivat zu gelangen, finden wir in weitaus den meisten Fällen als erste Station eine Nitroverbindung. Dementsprechend steht denn auch unter den Fabricationsmethoden, deren sich die Technik zur Herstellung von Zwischenproducten für die Theerfarbenindustrie bedient, die Nitrirung in erster Reihe.

Die Methode der directen Nitrirung wandte Mitscherlich 1834 auf ihr einfachstes Beispiel an, indem er Benzol in Nitrobenzol durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure überführte. Zur Nitrirung der Benzolkohlenwasserstoffe bedient man sich heute meist eines Gemisches von concentrirter, be-

ziehungsweise rauchender Salpetersäure mit concentrirter Schwefelsäure. Durch den Zusatz der Schwefelsäure verhindert man die abschwächende Wirkung, welche das bei der Nitrirung sich bildende Wasser auf den Verlauf der Nitrirung bei alleiniger Verwendung der Salpetersäure ausüben würde. Von der Stärke der angewendeten Säuren, der Temperatur während der Nitrirung und der Natur des Ausgangsmaterials hängt es ab, ob eine Nitrogruppe oder mehrere von jedem Benzolkern aufgenommen werden.

Neben der directen Nitrirung haben andere Bildungsweisen von Nitroverbindungen kaum irgend welche praktische Bedeutung.

Die Mononitroderivate der niederen Benzolkohlenwasserstoffe sind theils Flüssigkeiten, theils krystallinische Verbindungen von starkem, bittermandelölartigem Geruch, in Wasser wenig oder nicht löslich, in Alkohol und Aether leicht löslich; sie sind mit Wasserdämpfen flüchtig und sieden auch für sich grösstentheils unzersetzt. Verbindungen mit mehreren Nitrogruppen sind in der Regel unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillirbar, sondern zersetzen sich in höherer Temperatur unter mehr oder weniger heftiger Verpuffung. Die Nitroverbindungen der Kohlenwasserstoffe sind meist farblos oder schwach gelb gefärbt.

Unter den Umwandlungen der Nitrokörper sind von besonderer Wichtigkeit die mannigfachen Veränderungen, welche sie unter der Einwirkung von Reductionsmitteln erleiden können.

Schon durch Kochen mit alkoholischen Alkalien tritt Reduction ein; unter theilweiser Entziehung des Sauerstoffes treten zwei Molecüle zusammen, und es entstehen aus den Mononitroderivaten die einfachen Azoxyverbindungen.

Stärker wirkende alkalische Reductionsmittel, wie Natriumamalgam oder alkoholische Alkalien mit Zinkstaub, entziehen den Sauerstoff vollständig oder führen eventuell noch Wasserstoff zu, so entstehen Azo- respective Hydrazoverbindungen, z. B. aus Nitrotoluol $CH_3C_6H_4NO_2$ das Azotoluol $CH_3C_6H_4N = NC_6H_4CH_3$ und Hydrazotoluol $CH_3C_6H_4NH{-}NHC_6H_4CH_3$.

Während also bei der Reduction mit alkalischen Mitteln unter Sauerstoffentziehung Zusammentritt von zwei Molecülen der Nitroverbindung erfolgt, wirken energische sauer reducirende Agentien in einfacherer Weise, nämlich derart, dass sie in meist heftig verlaufender Reaction die Nitrogruppe in die Amidogruppe verwandeln.

Diesen längst bekannten und vielfach ausgebeuteten Reductionsprocessen haben neuere Untersuchungen die Kenntnis eines höchst interessanten Reductionsverlaufes zugesellt, bei welchem die Nitrogruppe NO_2 in den Hydroxylaminrest NHOH verwandelt wird.

So wird Nitrobenzol in Phenylhydroxylamin umgewandelt:

$$C_6H_5NO_2 + 4\,H = C_6H_5NHOH + H_2O,$$

wenn man dasselbe mit Zinkstaub und Wasser oder verdünntem Alkohol erhitzt.

Da auf einfachem Wege ganz allgemein durch Reduction die Verwandlung von Nitrogruppen in Amidogruppen möglich ist, da ferner die Amidogruppen vermittelst der Diazoreaction gegen alle möglichen anderen Substituenten ausgewechselt werden können, so wird es begreiflich, in welcher Weise die aromatischen Nitrokörper ihre grosse Bedeutung für die Verwandlung der aromatischen Kohlenwasserstoffe in Abkömmlingen der verschiedensten Art erlangen.

Nitrotoluole, $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\NO_2\end{cases}$. Von sehr grosser Bedeutung als Zwischenproducte der Theerfarbenindustrie sind die durch directe Nitrirung erhältlichen Mononitroderivate des Toluols: Ortho- und Paranitrotoluol; aus den zunächst entstehenden Gemengen der beiden isomeren Verbindungen kann ein Theil der bei gewöhnlicher Temperatur festen Paraverbindung leicht durch

Krystallisation in der Kälte rein gewonnen werden, während die Reindarstellung des flüssigen Orthonitrotoluols grössere Schwierigkeiten verursacht. Zur Darstellung von Fuchsin wird ein Gemisch von Nitrobenzol, Ortho- und Paranitrotoluol („Nitrobenzol für Roth“) verwendet, welches früher durch Nitriren eines Gemisches von Benzol und Toluol erhalten wurde.

Orthonitrotoluol ist eine bei 218° siedende Flüssigkeit, Metanitrotoluol, erhalten durch Ueberführung von Nitrotoluidin in die Diazoverbindung und Zersetzen der letzteren durch Alkohol, ist eine krystallinische, bei 16° schmelzende und bei 230° siedende Masse. — Paranitrotoluol bildet farblose, bei 54° schmelzende Prismen. Durch Erwärmen mit rauchender Salpetersäure werden Ortho- und Paranitrotoluol in 1,2,4-Dinitrotoluol $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\(NO_2)_2\end{cases}$ übergeführt; lange, bei 70° schmelzende Nadeln.

Trinitro-Butyltoluol, $C_6H\begin{cases}CH_3\\C_4H_9\\(NO_2)_3\end{cases}$, künstlicher Moschus, Tonquinol. Während die bisher beschriebenen Nitrotoluole die praktische Bedeutung ihrer Eigenschaft als Zwischenproducte der Theerfarbenindustrie verdanken, ist es bei einer complicirteren Nitroverbindung — dem oben genannten Trinitro-Butyltoluol — der Geruch, der neuerdings seine fabrikmässige Darstellung veranlasst hat; diese von Baur entdeckte Verbindung (gelblich-weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 96—97°) besitzt nämlich einen äusserst intensiven Moschusgeruch und wird unter dem Namen „Musc-Baur“ in den Handel gebracht. Zur Darstellung dieser Verbindung lässt man zunächst tertiäres Butylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf Toluol einwirken, trägt das hierdurch gebildete Tertiärbutyltoluol langsam in Salpeterschwefelsäure ein, erwärmt hierauf 8—9 Stunden lang im Wasserbad und scheidet schliesslich die entstandene Trinitroverbindung durch Eingiessen in Wasser aus.

Amidoderivate des Toluols (Toluidine). Durch Reduction der Nitroderivate des Toluols entstehen die Toluidine. Von den isomeren Toluidinen spielen die Ortho- und Paraverbindung als Zwischenproducte der Theerfarbenindustrie eine bedeutende Rolle.

Man verwendet in der Technik theils Anilin, Orthotoluidin und Paratoluidin — jedes für sich — in reinem bezw. annähernd reinem Zustande, theils für gewisse Zwecke Gemische dieser drei Basen. So ist das „Anilin für Roth,“ das für die Darstellung des Fuchsins verwendet wird, ein Gemisch aller drei Basen. Das „Anilin für Safranin“ besteht aus Anilin und Orthotoluidin. Technisch reines Orthotoluidin und Paratoluidin gewinnt man indem man entweder technisch reines Orthonitrotoluol bezw. Paranitrotoluol reducirt, oder indem man das Gemisch der beiden Nitrokörper reducirt. Während die Gewinnung von einem Paratoluidin in Folge seiner Krystallisationsfähigkeit keine Schwierigkeiten bereitet, ist die Reingewinnung des bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Orthotoluidins natürlich umständlicher.

Das Orthotoluidin ist 1868 von Rosenstiehl entdeckt worden, es siedet bei 198° und erstarrt bei — 20° C noch nicht. Das Paratoluidin wurde 1845 von A. W. Hofmann und Muspratt entdeckt, es bildet tafelförmige bei 43° schmelzende Krystalle und siedet bei 198°. Das Metatoluidin wurde 1870 von Beilstein und Kahlberg zuerst dargestellt; da das Metanitrotoluol bei der directen Nitrirung des Toluols nur in äusserst minimaler Menge entsteht, so ist demgemäss im technischen Toluidin nur äusserst wenig Metatoluidin enthalten; das Metatoluidin ist daher nicht so leicht in beliebigen Mengen zugänglich, wie das Ortho- und Paratoluidin, und erleidet keine technische Anwendung. Man gewinnt es am besten durch Reduction des Metanitrotoluols. Es siedet bei 199° C und erstarrt bei — 13° C.

Von Interesse erscheint im Hinblick auf die physiologischen Wirkungen des Acetanilides das Verhalten der drei isomeren Acettoluidine $CH_3C_6H_4NHCOCH_3$

im Thierkörper. Die Orthoverbindung verhält sich dem Acetanilid bezüglich der Art der chemischen Umsetzung im Organismus zwar analog indem sie bei Hunden in Orthocarbamidokresol $CH_3C_6H_3<{}^{N}_{O}>COH$ verwandelt wird, übt aber durchaus keinen bemerkenswerthen Einfluss auf die Körperwärme aus, ebensowenig die Paraverbindung, welche im Organismus vollständig zu Paraacetylamidobenzoësäure $COOHC_6H_4NHCOCH_3$ oxydirt wird. Dagegen besitzt das Metaacettoluidin eine temperaturherabsetzende Wirkung, obwohl es zum grössten Theil bei Hunden sowohl wie Kaninchen zu Metaacetylamidobenzoësäure oxydirt wird, sich also durchaus verschieden vom Acetanilid verhält. Ein Zusammenhang zwischen der antipyretischen Wirkung und dem Verhalten im thierischen Stoffwechsel lässt sich demnach nicht nachweisen.

Toluolsulfosäuren. Wird das Benzol und seine Homolgen mit concentrirter oder mit rauchender Schwefelsäure geschüttelt, so findet mit Leichtigkeit unter Austritt von Wasser, der Ersatz eines oder mehrerer am Benzolkern haftender Wasserstoffatome durch die einwerthige Sulfogruppe — SO_3H statt. In den auf diese Weise entstehenden aromatischen Sulfosäuren ist der Schwefel direct an Kohlenstoff gebunden.

Die freien Sulfosäuren der aromatischen Kohlenwasserstoffe sind farblose, krystallinische Substanzen, die sich in Wasser äusserst leicht lösen; ebenso sind ihre Salze in Wasser meist beträchtlich löslich. Durch die Sulfurirung werden mithin die nicht löslichen Kohlenwasserstoffe in Derivate übergeführt, die ihnen noch nahe stehen, aber in Wasser löslich sind. Da nun die Sulfurirbarkeit eine allgemeine Eigenschaft der aromatischen Körper ist, so besitzt man in der Sulfurirung eine sehr einfache und allgemeine Methode um wasserunlösliche aromatische Verbindungen in wasserlösliche überzuführen. Diese Methode ist in der Farbstofftechnik von grösster praktischer Bedeutung geworden, da sie die Möglichkeit bietet, Farbkörper, die wegen ihrer Unlöslichkeit als Farbstoff direct nicht verwendet werden können, in Gestalt ihrer leicht löslichen Sulfosäuren auf den Geweben zu fixiren.

Die Sulfosäuren der Benzolreihe sind sehr beständige Verbindungen. Durch Kochen mit Aetzalkalien erleiden sie keine Veränderung; beim Schmelzen damit gehen sie in Phenole über.

Toluolsulfosäuren $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\SO_3H\end{cases}$ entstehen durch Lösen von Toluol in Schwefelsäure. Es wird hierbei die Ortho- Meta- und Paraverbindung gebildet.

AD. KREUTZ.

Verdauungssäfte. Die wesentlichen Bestandtheile unserer Nahrung nehmen wir nur zum kleinen Theil in einer Form auf, welche ohne weiteres für eine Aufsaugung im Darmkanale geeignet ist. Zumeist entstehen erst unter der Wirkung der Verdauungssäfte diejenigen Producte, welche eine leichte Resorption ermöglichen. Auf die Kohlehydrate wirken der Speichel, der Pancreas- und Darmsaft, auf die Eiweisskörper Magen- und Pancreassaft, auf die Fette der Pancreassaft im Verein mit Galle und Darmsaft.

Speichel. In die Mundhöhle ergiessen sich die Secrete dreier Drüsenpaare, der glandulae submaxillares, parotis, sublinguales und anderer kleiner, in die Schleimhaut des Mundes und der Zunge eingebetteter Drüsen. Sie bilden zusammen den gemischten Speichel, eine farblose, schwach opalisirende, fast geruchlose, fadenziehende Flüssigkeit, leicht getrübt in Folge der Beimengung mehr oder weniger veränderter Schleimhautepithelien, Drüsenzellen und Leucocyten (Speichelkörperchen). Beim Stehen nimmt die Trübung zu, zum Theil wohl durch Vermehrung der stets im Speichel enthaltenen, verschiedenartigen Spaltpilze, zum Theil durch Abscheidung von phosphorsaurem und kohlensaurem Calcium. Der Speichel enthält geringe

Mengen von Eiweiss und Mucin, ein diastatisches Ferment, ferner Rhodankalium, anorganische Salze (Chloride, Carbonate und Phosphate der Alkalien und alkalischen Erden) und Gase (Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff).

Seine Reaction entspricht einer mit Kohlensäure gesättigten Lösung von kohlensauren beziehungsweise secundären phosphorsauren Alkalien d. h. der Speichel reagirt für Phenolphtaleïn sauer, für Lakmus schwach, für Lakmoïd stark alkalisch. Bilden sich gelegentlich unter dem Einflusse von Spaltpilzen und Kohlehydratresten, welche in der Mundhöhle haften bleiben, organische Säuren, so wird blaues Lakmuspapier vom Speichel stark geröthet. Das specifische Gewicht des Speichels ist 1·002—1·008. Die quantitative Zusammensetzung zeigt folgende Tabelle*)

1000 Theile Speichel enthielten	Berzelius	Jacubowitsch	Frerichs	Tiedemann und Gmelin	Herter	Lehmann	Hammerbacher
Wasser	992,9	995,16	994,1	988,3	994,7		994,2
Feste Stoffe . . .	7,1	4,84	5,9	11,7	5,3	3,5 — 8,4	5,8
Schleim u. Epithel	1,4	1,62	2,13				2,2
Lösl. org. Substanz	3,8	1,34	1,42		3,27		1,4
Rhodanalkali . .		0,06	0,10			0,064-0,09	0,04
Salze	1,9	1,82	2,19		1,03		2,2

Die Secrete der drei Speicheldrüsenpaare unterscheiden sich wesentlich dadurch, dass das Secret der Parotis dünnflüssig und eiweisshaltig ist, das Secret der Sublingualis und Submaxillaris dagegen geringe Mengen von Mucin enthält und in Folge dessen eine zähe und fadenziehende Beschaffenheit besitzt.

Der Unterschied im Salzgehalt des Secretes dieser drei Drüsen vom Hunde ergibt sich aus folgender Tabelle von M. Werther.

100 Theile Speichel enthielten	Wasser	Trockenrückstand	Organ. Bestandtheile	Anorgan. Bestandtheile	Unlösliche Salze	CaO	Lösliche Salze	Na_2CO_3	NaCl
Submaxillaris . . .	98,67	1,33	0,77	0,56	0,020	0,020	0,54	0,15	0,271
Parotis	99,22	0,78	0,23	0,55	0,050	0,030	0,52	0,18	0,101
Sublingualis	98,48	1,52	0,32	1,20	0,043	0,030	1,05	—	0,866

Rhodankalium CNSK, wird nachgewiesen, indem man etwa 2 *ccm* Speichel tropfenweise mit verdünnter Eisenchloridlösung versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich gelbroth bis roth. Zum Vergleich wird eine Probe mit Wasser angestellt.

Das **Mucin** der Submaxillaris bildet wie andere ächte Mucine schleimige, fadenziehende Lösungen, aus denen es durch Zusatz von verdünnter Essigsäure gefällt wird. Der Niederschlag ist im Ueberschuss der Essigsäure unlöslich und hat die Zusammensetzung C 48·84%, H 6·80%, N 12·32%, S 0·84%, O 31·20%; er löst sich in verdünnten Alkalien wieder zu einer schleimigen Flüssigkeit. Bei seiner Zersetzung entstehen Eiweiss-

*) Vgl. Hammarsten. Lehrbuch der physiol. Chemie. Wiesbaden 1895. S. 228.

stoffe und eine den Kohlehydraten verwandte Substanz; letztere wird an dem Reductionsvermögen erkannt, welches Mucinlösungen beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren annehmen.

Das diastatische Enzym (Ptyalin) findet sich im Speichel des Menschen, aber nicht in dem aller Thiere. In den Speicheldrüsen ist das Ferment nur zum Theil als solches, zum Theil in Form einer Vorstufe (Ptyalogen) enthalten. In der Parotis des Menschen wurde es schon unmittelbar nach der Geburt, in der Submaxillaris jedoch erst zwei Monate nach der Geburt gefunden.

Durch die Wirkung der Speicheldrüse wird Stärkekleister verflüssigt; es entsteht lösliche Stärke (Amidulin). Diese Lösung färbt sich mit Jod blau. Bei fortschreitender Saccharification färbt sich die Lösung rothblau bis blauroth, weiterhin braun, schliesslich zeigt sie bei Zusatz nicht zu kleiner Jodmengen nur die Eigenfarbe der Jodlösung. Dieses Verhalten zu Jod beruht auf der Entstehung von Dextrinen. Es bilden sich Dextrine, die sich mit Jod braun färben (Porphyrodextrin) — ein Gemisch von diesem und löslicher Stärke gibt die verschiedenen Farbtöne von blauroth (Erythrodextrin) — und andere, die sich mit Jod nicht färben (Achroodextrin). Zu gleicher Zeit entsteht Isomaltose und diese geht durch weitere Einwirkung des diastatischen Fermentes in Maltose über. Als Endproducte enthält die saccharificirte Flüssigkeit Achroodextrin und Maltose. Traubenzucker bildet sich nur in geringen Mengen durch die Wirkung eines zweiten Fermentes (Maltose), das im Speichel neben der Diastase in nur geringer Menge enthalten ist.

Die Wirkung des diastatischen Fermentes des Speichels hängt wie die eines jeden Enzyms ab von seiner Menge, von der Temperatur sowie von Reaction, Salzgehalt und Concentration der fermentirten Flüssigkeit. Die Annahme einer Verschiedenheit des diastatischen Fermentes des Speichels von dem der gekeimten Gerste, die sich nur auf das verschiedene Verhalten beider Diastasen bei verschiedenen Temperaturen stützt. — Ptyalin wirke am kräftigsten bei + 40° C, Malzdiastase bei + 50 bis 55° C — ist nicht ausreichend begründet.

Die Menge und Zusammensetzung des Speichels ist gewissen Schwankungen unterworfen. Bidder und Schmidt schätzen die von einem Menschen innerhalb 24 Stunden abgesonderte Speichelmenge auf 1400—1500 *ccm*. Nach Tuczek beträgt sie 500—700 *g*; davon würde der bei weitem grösste Theil während des Kauens der Speisen d. h. innerhalb 30—60 Minuten abgesondert werden. Auf jeden Fall ist die Menge Speichel sowohl absolut wie im Verhältniss zur Grösse der Drüsen eine sehr beträchtliche, 1 *g* Drüse liefert innerhalt 24 Stunden etwa 13 *g* Secret. Hierbei kommt für den Haushalt des Organismus wesentlich nur die Secretionsarbeit in Betracht, da das Secret selbst im Magendarmcanal wieder resorbirt wird.

Gewisse Alkaloïde wie Pilocarpin steigern die Speichelsecretion, andere z. B. Atropin hemmen sie.

Bei elektrischer Reizung der Chorda nimmt die Secretion der Unterkieferdrüse zu und gleichzeitig wächst zunächst ihr Gehalt an festen Bestandtheilen, anorganischen sowohl wie organischen; bei ununterbrochen fortgesetzter Reizung nimmt aber mit Erschöpfung des Secretionsmateriales in der Drüse der Gehalt des Speichels an festen Substanzen, besonders organischen ab. Nach Reizung des Sympathicus entleert sich aus dem Drüsengang ein Secret, welches in Folge der Beimengung gequollener schleimiger Zellen eine zähe klumpige Beschaffenheit besitzt. Aehnliche Einflüsse von Seiten der Nerven bestehen auch für die Ohrspeicheldrüse.

Gewisse Salze, wie Jodalkalien und Lithiumsalze gehen leicht in den Speichel über; bei anderen, wie Ferrocyankalium und Eisensalzen, ist dies nicht der Fall; ob Blei und Quecksilber im Speichel ausgeschieden werden, ist zweifelhaft. Zucker scheint in den Speichel des Diabetikers nicht überzugehen.

Die physiologische Bedeutung des Speichels besteht in erster Linie im Feuchthalten der Mundhöhle, besonders beim Sprechen sowie in der Durchfeuchtung der Speisen beim Kauen. Durch das Vermischen mit einer zähen, wässerigen Flüssigkeit wird ein Festkleben der Speisen an Zunge und Mundwand verhindert, zugleich wird durch Extraction löslicher Stoffe die Geschmacksprüfung begünstigt; der gekaute Bissen lässt sich formen und

gleitet vermöge der erlangten Schlüpfrigkeit beim Schluckacte leicht in den Oesophagus hinein.

Demgegenüber tritt die diastatische Wirkung in den Hintergrund. Es ergibt sich dies einfach aus der Thatsache, dass die diastatische Wirkung des Speichels bei manchen Thieren überhaupt fehlt und bei solchen, wo sie vorhanden ist, nur eine beschränkte Dauer hat, da das diastatische Ferment im Magensaft selbst bei Anwesenheit von sehr geringen Mengen freier Salzsäure sofort zerstört wird.

Speichelsteine finden sich in verschiedener Grösse als unregelmässig gestaltete Concremente ziemlich häufig in den Drüsenläppchen und den Ausführungsgängen; sie bestehen ebenso wie der Zahnstein aus einer organischen Grundsubstanz, die in kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk eingehüllt ist. Beim Zahnstein besteht die organische Substanz zum Theil aus den Leibern von Spaltpilzen.

Magensaft. Aehnlich wie die Flüssigkeit, welche sich in der Mundhöhle beim Kauen der aufgenommenen Nahrung beimischt, aus den Secreten verschiedener Drüsen zusammengesetzt ist, so ist auch die Flüssigkeit, welche im Magen der Nahrung zugefügt wird, nicht einheitlicher Natur. Sehen wir davon ab, dass in jedem Augenblick beim Schlucken eine gewisse Menge von Speichel und gelegentlich durch den Pylorus auch Galle und Darmsaft in den Magen gelangt, so finden wir im Magen regelmässig wechselnde Mengen von Schleim als Product des eigenartigen Epithelüberzuges und ein Secret, welches neben Salzsäure die zwei für den Magen charakteristischen Enzyme, das Pepsin und Lab (Chymosin) enthält. Die Salzsäure wird von den Belegzellen der Fundusdrüsen, das Pepsin und Labferment von den Hauptzellen der Fundus- und den Zellen der Pylorusdrüsen abgesondert. Das Pepsin entsteht in der Schleimhaut aus dem Pepsinogen (Propepsin).

Ein von Speichel freier Magensaft des Menschen wurde von Ch. Richet untersucht bei einem Falle, wo eine totale Oesophagusstrictur die Veranlassung zur Gastrotomie war. Beim Hunde lässt sich gleichzeitig eine Oesophagus- und Magenfistel anlegen. Während durch erstere bei der „Scheinfütterung" Speisen und Speichel nach aussen fallen, wird aus letzterer der Magensaft zur Untersuchung gewonnen.

Der Magensaft ist eine klare, farblose Flüssigkeit von widerlichem Geschmack und stark saurer Reaction. Sie enthält weniger als 1% feste Bestandtheile, davon ein Drittel anorganische (Chloride und Phosphate), zwei Drittel organische (Eiweiss, wenig Schleim, Enzyme).

Die Säure des reinen Magensaftes ist ausschliesslich Salzsäure. Ihre Concentration beträgt beim Menschen etwa 2—3‰, Milchsäure kann in Form von milchsauren Salzen mit der Nahrung (Fleisch, Brod u. a.) in den Magen eingeführt oder in diesem unter Umständen (s. u.) durch Spaltpilzgährung entstehen. Sind im Magen Substanzen vorhanden (von aussen eingeführt oder im Magen entstanden z. B. Peptone), welche den Charakter von Basen haben, so ist ein mehr oder weniger grosser Theil der Salzsäure nicht frei, sondern an diese locker gebunden.

Nachweis der freien Salzsäure.

a) Reochs Reagens, eine Lösung von Kaliumrhodanid und neutralem Eisenoxydacetat in Wasser. Die rubinrothe Lösung gibt, wenn man sie in einer Porzellanschale tropfenweise mit der zu prüfenden Flüssigkeit versetzt, bei Anwesenheit freier Salzsäure an der Berührungsstelle violette Färbung, die beim Mengen der Flüssigkeiten in rothbraun übergeht.

b) Methylviolettprobe. Verdünnte Lösungen von Methylviolett werden durch Salzsäure blau gefärbt.

c) Tropaeolinprobe. Verdünnte gelbe Lösungen von Tropaeolin OO werden durch Salzsäure dunkelroth gefärbt. Statt der Lösung kann man mit Tropaeolin gefärbte Papierstreifen benutzen, auf denen man die zu untersuchende Flüssigkeit eintrocknet.

d) Congorothprobe. Mit einer concentrirten Lösung von Congoroth gefärbte Papierstreifen werden durch Salzsäure blau gefärbt.

e) Günzburgs Reagens: 1 *g* Phloroglucin und 0·5 *g* Vanillin in 15 *ccm* Alkohol absol. gelöst. Einige Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit und ebenso viele Tropfen des Reagenses werden in einer Porzellanschale zur Trockne verdampft. Der Rückstand färbt sich bei Anwesenheit von Salzsäure roth.

Nachweis der Milchsäure:

a) Eine etwa 5%ige concentrirte Carbollösung wird mit frischer Eisenchloridlösung versetzt. Die so erhaltene amethystfarbene Lösung färbt sich bei Zusatz von Milchsäure gelb, mit Salzsäure entfärbt sie sich.

b) Sehr verdünnte Eisenchloridlösung wird durch Milchsäure zeisiggelb gefärbt.

Die Acidität des Magensaftes wird durch Titriren mit einem Alkali bestimmt; dabei hat man genau auf die Eigenschaften der zu verwendenden Indicatoren zu achten. Die höchsten Werthe findet man bei Anwendung von Phenolphtaleïn, Curcuma u. a., da für diese Indicatoren auch schwache organische Säuren sowie die Albumosen und Peptone sauer reagiren. Bei Anwendung von blauem Lakmoidpapier sind die Werthe am niedrigsten, da die Alkaliverbindung des Lakmoid und ähnlicher Farbstoffe durch schwächere Säuren nicht oder nur unvollkommen zerlegt wird. In der Mitte zwischen Phenolphtaleïn und Lakmoid steht Lakmus.

Die physiologisch wirksame Salzsäure d. h. diejenige Menge Salzsäure, welche nicht an Verdauungsproducte u. a. im Magen gebunden ist, lässt sich annähernd genau mit Hilfe von Günzburg's Reagens bestimmen. Man ermittelt die Menge Alkali, welche erforderlich ist, damit sich eine Probe des Mageninhalts nicht mehr mit diesem Reagens beim Eintrocknen roth färbt.

Zur Bestimmung der gesammten, nicht an anorganische Basen gebundenen Salzsäure eignet sich am besten die Mörner-Sjögvist'sche Methode. Setzt man zu einem sauer reagirenden Mageninhalt $BaCO_3$, so entsteht Baryumchlorid neben den Baryumsalzen etwa vorhandener organischer Säuren. Dampft man nun ein und verkohlt, so gehen die organischen Baryumsalze in kohlensaures Baryum über. Bei der Extraction mit Wasser bleibt letzteres ungelöst; man filtrirt, bestimmt im Filtrat die Menge des Baryumchlorids durch Fällen des Baryums mit Schwefelsäure und berechnet aus dem Baryumsulfat die Menge der (ursprünglich freien und an organische Basen gebundenen) Salzsäure.

Zur Feststellung der Eigenschaften des Pepsins bedient man sich mit Vortheil der käuflichen Pepsinpräparate. Man löst dieselben in einer 2—3‰ Salzsäure, die man aus officineller Salzsäure durch Verdünnen auf das Hundertfache erhält.

Die Pepsinpräparate werden in verschiedener Weise hergestellt. Zum Theil bestehen sie aus der getrockneten und feingepulverten Schleimhaut des Schweinemagens; das Pulver wird zur Vergrösserung des Volumens mit Milchzucker gemischt. In anderen Fällen enthalten sie den Niederschlag, der aus albumosehaltigen Schleimhautinfusen beim Sättigen mit Chlornatrium entsteht. Der Niederschlag reisst das Pepsin mit nieder, er wird entwässert und ebenfalls mit Milchzucker versetzt. Ein anderes Verfahren besteht darin, dass man die Schleimhautinfuse bei niederer Temperatur eintrocknet. Man erhält dünne Häutchen, die sich leicht in verdünnter Salzsäure lösen.

Das Pepsin ist dadurch charakterisirt, dass es Eiweiss in salzsaurer Lösung verdaut.

Zur Demonstration dieser Wirkung dient meistens das Fibrin. Dasselbe erhält man beim Schlagen von Blut, am besten Rindsblut, in groben blutkörperchenhaltigen Gerinnseln; dieselben werden mit Wasser bis zur völligen Entfärbung gewaschen und unter Glycerin oder Alkohol aufbewahrt. In 2‰ Salzsäure quillt das Fibrin zu einer gleichförmigen Gallerte, löst sich aber zunächst nicht auf. Setzt man zu dieser Gallerte eine geringe Menge Pepsin, so tritt alsbald vollkommene Verflüssigung ein. Verwendet man anstatt des Fibrins kleine, dünne Stückchen von hartgekochtem Hühnereiweiss [man kann dasselbe in Glycerin aufbewahren], so werden dieselben in der Pepsinsalzsäure bald von den Rändern her hell und durchsichtig, quellen und lösen sich allmälig auf.

Zum qualitativen Nachweis des Pepsins („Pepsinprobe") verfährt man hiernach so, dass man in 2 Reagensgläser je 10 *ccm* 2‰ Salzsäure giesst, in beide eine Fibrinflocke oder ein Stückchen Hühnereiweiss wirft und in das eine die zu untersuchende Flüssigkeit (Magensaft) hineinbringt. Bei Anwesenheit von Pepsin löst sich die Fibrinflocke (erheblich langsamer das Eiweissstückchen), während in der Controllprobe das Fibrin nur quillt, sich aber nicht löst.

Die Geschwindigkeit der Verdauung ist in hinreichend verdünnten Lösungen abhängig von der Pepsinmenge. Die Mengen des innerhalb einer bestimmten Zeit verdauten Eiweisses verhalten sich nach Huppert und Schütz wie die Quadratwurzeln aus den Pepsinmengen. Dies ermöglicht einen Ver-

gleich der Fermentmengen verschiedener Pepsinlösungen. Man benützt als Maasseinheit entweder die Zeit, innerhalb welcher eine bestimmte Menge des Eiweisses gelöst wird, oder die Menge des Eiweisses, die unter gleichen Bedingungen in einer bestimmten Zeit zur Lösung gelangt.

Verfahren von Brücke: Die zu vergleichenden Flüssigkeiten werden neutralisirt. Proben derselben werden mit 2‰ Salzsäure so verdünnt, dass die Lösungen bestimmte Theile der ursprünglichen Pepsinmenge enthalten. In diese Lösungen bringt man möglichst gleich grosse Mengen von Fibrin oder gekochtem Hühnereiweiss und sucht diejenigen Concentrationen auf, bei denen die Lösung der Fibrinflocken gleichzeitig beginnt beziehungsweise beendet ist.

Verfahren von Mette:*) Man saugt flüssiges Hühnereiweiss in Glasröhrchen von 1—2 *mm* Durchmesser, coagulirt das Eiweiss in den Röhrchen durch Erhitzen, zerschneidet die letzteren glatt, legt zwei Röhrchen in je ein Reagensglas, welches die zu vergleichenden Pepsinlösungen enthält, lässt bei Körpertemperatur verdauen und misst nach einiger Zeit die lineare Grösse der verdauten Eiweissschichten.

Die Verdauung ist ausser von der Menge des Pepsins abhängig von der Temperatur. Wie alle Enzyme wird das Pepsin in seinen Lösungen durch Kochen zerstört, bei 0° C ist es noch wirksam, die für seine Wirkung günstigste Temperatur liegt bei etwa 40° C. Sehr wesentlich für die Verdauung ist ferner das Verhältnis von Salzsäure und Eiweiss. Die Menge der Salzsäure muss so gross sein, dass auch bei maximaler Verdauung die Salzsäure durch die entstehenden Verdauungsproducte nicht vollständig gebunden wird.

Substanzen, welche die Löslichkeit des zu verdauenden Eiweisses oder der Verdauungsproducte beeinträchtigen, wirken hierdurch auch auf die Verdauung hemmend (Metall- und Neutralsalze, Salicylsäure, Phenol, grössere Mengen von Alkohol u. a. m.)

Unter der Einwirkung der Pepsinsalzsäure werden die Eiweisskörper gelöst, nur bei den phosphorhaltigen Eiweisskörpern bleibt ein phosphorhaltiger Rest ungelöst (Nucleïn, Paranucleïn, Meissner's Dyspepton, Kühne's Antialbumid). Es entsteht zunächst ein Acidalbumin, weiterhin bilden sich Albumosen und Pepton. Dem Acidalbumin wird die Säure durch Alkalien entzogen; in Folge dessen entsteht bei der Neutralisation des Verdauungsgemisches ein Niederschlag (Neutralisationspräcipitat, Meissner's Parapepton), welcher im Beginn der Verdauung verhältnismässig reichlich ist und neben dem vorher an Salzsäure gebundenen Eiweisskörper mit niedergerissene Albumosen enthält. Filtrirt man den bei der Neutralisation entstandenen Niederschlag ab und entfernt man nach dem Einengen der Flüssigkeit geringe Mengen etwa ausfallenden Eiweisses durch nochmalige Filtration, so lassen sich die im Gegensatz zum Eiweiss beim Sieden nicht coagulirenden Albumosen daran erkennen, dass in der abgekühlten Lösung bei Zusatz von Salpetersäure, Essigsäure und Kochsalz oder Essigsäure und Ferrocyankalium Niederschläge entstehen, welche sich beim Erwärmen lösen und beim Erkalten wiedererscheinen. Die Albumosen lassen sich nach Ansäuern mit Essigsäure durch Sättigen der Lösung mit gepulvertem Ammoniumsulfat und Erhitzen fast vollständig ausfällen. In dem Filtrat des so erhaltenen Niederschlages weist man das Pepton mittelst der Biuretprobe nach, man fügt das doppelte Volumen concentrirter Natronlauge hinzu und tropfenweise sehr verdünnte Kupfersulfatlösung. Das Pepton wird durch Ammoniumsulfat nicht gefällt, es gibt keine Niederschläge mit Salpetersäure, Essigsäure und Ferrocyankalium, Essigsäure und Kochsalz; es wird aber gefällt durch Salzsäure und Phosphorwolframsäure, Salzsäure und Jodkaliumjodquecksilber u. a. m. Die Peptone geben ebenso wie die Albumosen mit Natronlauge und Kupfersulfatlösung eine starke Rothfärbung, sie diffundiren durch Pergamentpapier leichter als die Albumosen und Eiweisskörper.

---

*) Citirt nach Hammarsten. Physiol. Chemie 1895 S. 237.

Die relativen Mengen von Albumosen und Peptonen, die bei der Verdauung entstehen, sind abhängig von der Dauer der Verdauung und dem Verhältnis der Menge des zu verdauenden Eiweisses zur Menge von Salzsäure und Pepsin. Dies erklärt auch den wechselnden Gehalt der käuflichen Peptonpräparate an Albumosen und Pepton.

Ausser den eigentlichen Eiweisskörpern werden auch Körper, welche aus Eiweiss und einem anderen Paarling zusammengesetzt sind, von Pepsin-Salzsäure verdaut. Aus dem Mucin entstehen peptonartige Körper und eine reducirende Substanz, aus dem Hämoglobin ebenfalls Peptone und Haematin. Unter dem Einfluss der Pepsin-Salzsäure geht ferner die leimgebende Substanz des Bindegewebes in Leim und in das nicht gelatinirende „Leimpepton" über. Elastin wird von Pepsin-Salzsäure nur langsam, Keratin gar nicht angegriffen.

Das Labferment oder Chymosin findet sich in der Magenschleimhaut besonders von saugenden Thieren, aber auch in der des erwachsenen Thieres theils frei, theils in Form eines Zymogens, aus dem es durch verdünnte Säuren leicht abgespalten werden kann.

Zur Darstellung einer Lablösung wird die Schleimhaut eines Kälbermagens mit 0·4% Salzsäure 24 Stunden digerirt, genau neutralisirt, filtrirt und zur Conservirung mit etwas Salicylsäure oder Thymol versetzt.

Das Labferment bringt Milch zur Gerinnung. Das Wesen dieser Erscheinung beruht darin, dass die in der Milch enthaltene Calciumverbindung des Caseïns durch das Ferment in Paracaseïn übergeführt wird, ein Körper, welcher bei Gegenwart von löslichen Kalksalzen in Wasser unlöslich ist und sich in Folge dessen auch aus der Milch abscheidet. In der Milch reisst das ausfallende Paracaseïn einen Theil der Kalksalze (Phosphate) und des Fettes mit sich nieder und bildet so den Käse.

Die Bedeutung, welche der Magen für die Verdauung hat, ist im Laufe der letzten Zeit des öfteren erheblich unterschätzt worden. Aus der Thatsache, dass man den Magen exstirpiren oder die Speisen durch eine Darmfistel direct in den Dünndarm einführen kann, ohne dass hierbei eine Störung der Ernährung eintritt, hat man sicher mit Unrecht geschlossen, dass der Magen bei der Verdauung nur eine untergeordnete Rolle spiele.

Die aufgenommene Nahrung erfährt aber im Magen sehr wesentliche Veränderungen. Der durch das Kauen im Munde zerkleinerte, mit Speichel durchfeuchtete und geformte Bissen fällt im Magen auseinander und vermischt sich unter dem Einfluss der Magenbewegungen mit dem schon vorhandenen Speisebrei, dem Chymus. In diese Massen wird die von der Magenschleimhaut unter dem Einfluss des Mageninhalts reflectorisch abgesonderte Salzsäure zusammen mit dem Pepsin eingeknetet.

Die Salzsäure laugt in Wasser lösliche Salze z. B. die Kalksalze aus den Knochen aus, sie bewirkt eine Quellung und Lösung der Eiweisskörper z. B. des Muskels, sie wirkt lockernd auf das Bindegewebe und führt in Gemeinschaft mit dem Pepsin die Eiweisskörper, das Glutin u. a. in leichter lösliche und resorbirbare Körper über. Gegen eine solche Wirkung spricht es nicht, wenn man bei Untersuchung des Mageninhaltes unmittelbar nach der Entleerung Verdauungsproducte des Eiweiss, speciell Peptone nicht in wesentlicher Menge im Chymus gefunden hat. In solchen Fällen sind vermuthlich die Verdauungsproducte in gleichem Schritt mit ihrer Entstehung vom Magen resorbirt oder in den Darm übergeführt worden.

Die Fette werden zwar im Magen nicht chemisch verändert. Das Fettgewebe wird aber durch Pepsinsalzsäure gelöst, so dass das Fett in Freiheit geräth und sich in Form von grösseren oder kleineren Fett-Tropfen dem Mageninhalt zugesellt. In grösseren Mengen eingeführtes Fett wird bereits

im Magen feiner vertheilt, wobei der Schleim eine nicht unwichtige Rolle zu spielen scheint.

Ob die Kohlehydrate im Magen eine Zersetzung erleiden, hängt ganz von den Bedingungen ab, unter denen sie in den Magen gelangen. Bei den Thieren, deren Speichel ein diastatisches Ferment enthält, kann dasselbe im Magen nur dann seine Wirksamkeit behalten, wenn der Magen keine freie Salzsäure enthält. Unter normalen Verhältnissen wird dies zu Beginn einer grösseren Mahlzeit eintreten, besonders wenn neben den Kohlehydraten reichliche Mengen von Fleisch aufgenommen werden. Die Salzsäure, welche secernirt wird, wird dann zunächst von den Eiweisskörpern selbst und ihren Verdauungsproducten gebunden und stört in dieser Form die diastatische Wirkung nicht,

Es spielt sich also eine ganze Reihe von chemischen Vorgängen im Magen ab. Ihre Bedeutung beruht nicht nur darin, dass die Nahrungsstoffe in leicht resorbirbare Producte übergeführt werden, sondern überhaupt in lösliche. Die Wichtigkeit der Lösung ergibt sich beim Studium der motorischen Function des Magens; es zeigt uns, dass die Muskulatur des Magens nicht nur zur Mischung des Chymus und zur Austreibung des Mageninhalts in den Darm dient, es lehrt auch, dass speciell durch die eigenartige Anordnung und Function der Muskulatur des Pylorustheils eine Sonderung von festen und breiigen Massen eintritt, so dass erstere noch für eine längere Zeit im Magen zurückbehalten werden, während letztere bereits in den Darm übertreten. Es können hiedurch Eiweisskörper z. B. des Fleisches im Magen nur gelöst werden, während ihre vollkommene Peptonisation erst im Darm durch das Secret des Pancreas (s. u.) erfolgt.

Für den Ablauf der chemischen Vorgänge im Darm ist es ferner von Wichtigkeit, dass nicht auf einmal zu grosse Mengen von Nahrung in ihn hinein gelangen. Dies wird dadurch verhindert, dass der Magen nur in bestimmten Zwischenräumen seinen Inhalt in den Darm entleert. Dadurch, dass kleine Mengen des Chymus in den Darm eintreten, kann die Säure schnell neutralisirt werden. Durch möglichste Ausbreitung auf der Oberfläche des Darmes werden günstigere Bedingungen für die Wirkung von Galle und Pancreas geschaffen.

In diesem Sinne wirkt auch das Labferment. Es scheidet das Wasser mit seinen löslichen Bestandtheilen, Milchzucker und Salzen, von Caseïn und Fett. Ersteres wird schneller in den Darm übergeführt und von der Oberfläche des gesammten Dünndarms resorbirt, während das Caseïn der Wirkung des Magensaftes unterliegt und langsamer in den Darm eintritt.

Die antibacterielle Wirkung des Magensaftes ist vielfach überschätzt worden. Unzweifelhaft vermag eine Salzsäure von der Concentration, wie wir sie im normalen Magensafte auf der Höhe der Verdauung finden, die Entwicklung gewisser Bacterien zu verhindern. Wir wissen auch, dass, wenn die Salzsäuresecretion aus irgend welchen Gründen stockt, Kohlehydrate im Magen leicht der Milchsäuregährung anheimfallen, oder dass Choleravibrionen, vom Magen aus eingeführt, nicht zur Wirkung gelangen, wohl aber bei Einführung in einen übrigens atonischen Darm. Wir haben aber zu bedenken, dass in gewissen Stadien der normalen Verdauung alle Salzsäure von den Verdauungsproducten gebunden d. h. für Bacterien unwirksam sein kann. Auch der normale Gehalt des Darminhalts an Bacterien, auch pathogenen, lässt uns die desinficirende Kraft des Magens in nicht besonders günstigem Licht erscheinen.

Darmsaft. Als Darmsaft bezeichnet man das Secret, welches vom Zottenepithel des Dünndarmes und den Lieberkühn'schen Drüsen geliefert wird.

Es ist nicht ganz leicht, eine klare Vorstellung von den Eigenschaften dieses Secretes zu gewinnen. Am Besten gelingt dies noch an nicht zu kleinen

Darmstücken, die man aus dem Darm herausgeschnitten und nach Wiedervereinigung des oberen und unteren Theiles des Hauptdarmes mit ihren freien Enden in die Bauchwand eingeheilt hat (VELLA'sche Fistel). Entnimmt man die Stücke bei verschiedenen Thieren bald mehr dem oberen bald mehr dem unteren Ende des Dünndarms, so findet man, wenn nicht secundäre Veränderungen in der Schlinge eingetreten sind, im oberen Theile des Darmes nur geringe Mengen eines mit Schleimklumpen (gequollenen Epithelien und Leucocyten) gemischten Secretes, im unteren Theile dagegen eine wässerige, wenig getrübte, farblose Flüssigkeit, die nur wenig Flocken enthält.

Der Darmsaft reagirt durch einen Gehalt an Na_2CO_3 alkalisch, stärker im unteren als im oberen Theile. Die Alkalescenz entspricht hier einem Gehalt von etwa 4—5‰ Na_2CO_3. Von anderen festen Stoffen enthält der Darmsaft anorganische Bestandtheile (etwa 5‰ NaCl) und Eiweiss (auch Mucin?).

Das aus dem oberen Theil gewonnene Secret wirkt stärker, das aus dem unteren nur schwach diastatisch auf Stärke. Der Darmsaft spaltet Rohrzucker, Maltose und Milchzucker. Ein Eiweiss verdauendes und Fett spaltendes Enzym enthält derselbe nicht.

Das nach intravenöser Injection von Pilocarpin oder nach Durchschneidung der Darmnerven in reichlicher Menge gewonnene Secret reagirt stark alkalisch, hat aber nur schwache fermentative Wirkung.

Die Bedeutung des Darmsaftes besteht, besonders im oberen Theile des Dünndarms in seinem Gehalt an Kohlehydrate zersetzenden Enzymen. Von nicht geringerer Wichtigkeit ist aber sein Gehalt an kohlensaurem Natrium. In einer Flüssigkeit von der Alkalescenz des Darmsaftes lassen sich die Fette unter der Mitwirkung von Galle und Pancreas leicht in eine feine, haltbare Emulsion überführen. Das Alkali dient ferner dazu, die besonders im unteren Theile des Dünndarmes durch die zersetzende Wirkung von Spaltpilzen aus dem Eiweiss und den Kohlehydraten entstehenden Säuren zu neutralisiren. Hierdurch werden nicht nur diese immerhin noch werthvollen Nahrungsstoffe resorbirbar, die Erhaltung der alkalischen Reaction im Darm ist auch erforderlich für die Pancreasverdauung und für die Wirkung von Spaltpilzen, die jedenfalls bei manchen Thieren, wie den grossen Pflanzenfressern, für die Ausnutzung der Nahrung von nicht zu unterschätzender Bedeutung ist.

Durch die Absonderung einer wässerigen Flüssigkeit wird verhindert, dass durch Resorption eine zu weitgehende Eindickung des Dünndarminhaltes eintritt. Dieselbe würde eine vorzeitige Hemmung der chemischen Vorgänge und eine Beeinträchtigung der Resorption zur Folge haben müssen.

Im Dickdarm tritt die Secretion hinter der Resorption zurück, der Darminhalt verliert seine breiige Consistenz und wird fester. Von der Oberfläche des Dickdarmes wird wesentlich Schleim abgesondert, gewissermaassen als Schutz gegen Bacterien und die mechanische, sowie chemische Wirkung des meist sauer reagirenden Darminhaltes.

Pancreassaft. Den von der Bauchspeicheldrüse abgesonderten Saft erhält man von temporären Fisteln am einfachsten, wenn man bei einem nüchternen Thiere ein Glasröhrchen in den Ductus Wirsungianus einbindet und die Secretion durch intravenöse Einspritzung von Pilocarpin anregt. Ueber längere Zeit hin lässt sich unveränderter Pancreassaft aus permanenten Fisteln gewinnen. Man schneidet am besten nach dem Verfahren von HEIDENHAIN das Darmstück, in welches der Pancreasgang mündet, heraus und näht dasselbe in die Bauchwand ein, nachdem man zuvor die Continuität des Darmes durch eine Darmnaht wieder hergestellt hat. Leider tritt bei permanenten Fisteln, vielleicht in Folge von Infection, leicht eine Veränderung der Pancreasdrüse ein, in Folge deren auch das Secret eine abnorme Beschaffenheit annimmt. Es wird dünnflüssiger, stärker alkalisch, ärmer an Eiweiss und weniger wirksam.

Der normale Pancreassaft ist eine klare, wenig viscoide, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit; in Folge seines reichlichen Gehaltes an Eiweiss erstarrt er beim vorsichtigen Erhitzen wie Hühnereiweiss. Er wirkt auf Stärkekleister, Fette und Eiweiss.

Der Pancreassaft enthält in erheblich grösserer Menge als der Speichel ein diastatisches, und neben diesem ebenfalls in grösserer Menge als der Speichel ein maltosespaltendes Enzym.

Er enthält ferner ein fettspaltendes Enzym (Steapsin), welches Neutralfette in Glycerin und Fettsäuren zerlegt.

Zum Nachweis desselben wird die neutralreagirende Emulsion eines Fettes (Milch) mit Lakmuslösung blau gefärbt und mit dem schwach alkalisch reagirenden Glycerinextract einer frischen Drüse versetzt (9 Theile Glycerin, 1 Theil 1% Sodalösung auf je 1 *g* Drüsenmasse). Erwärmt man das Gemisch einige Zeit bei Körpertemperatur, so färbt es sich roth. Dieses Enzym begünstigt im Darm die Entstehung von Emulsionen aus den mit der Nahrung aufgenommenen Fetten.

Das eiweissspaltende Enzym (Trypsin) entsteht bei der Secretion aus einem in der Drüse enthaltenen Zymogen. Nach dem Tode geht das Zymogen in der Drüse allmälig spontan in das Trypsin über; dieselbe Umwandlung erfolgt unter anderem in kurzer Zeit, wenn man die Drüse mit ein wenig Essigsäure verreibt.

Das Trypsin erkennt man daran, dass es in einer alkalischen Lösung, am besten in einer Lösung von etwa 0·5% Na_2CO_3 eine Fibrinflocke in kurzer Zeit auflöst. Diese Wirkung hat das Zymogen nicht.

Man kann hiernach das Zymogen in der Art nachweisen, dass man einen Theil der Pancreasdrüse mit concentrirtem Glycerin — wässeriges würde eine Zersetzung des Zymogens bewirken — extrahirt und eine Probe des Glycerinextractes in einer 0·5% Sodalösung — diese ist für das Zymogen unschädlich — auf eine Fibrinflocke einwirken lässt. Zur Controlle stellt man einen Glycerinextract aus dem anderen Theile der Drüse her, nachdem man denselben zuvor mit verdünnter Essigsäure behandelt hat.

Zum Studium der Zersetzungsproducte, die aus dem Eiweiss unter dem Einfluss des Trypsins entstehen, eignet sich am besten das nach dem Verfahren von Kühne dargestellte Trypsin; für viele Zwecke genügt es aber wässerige Infuse der frischen oder unter Alkohol getrockneten und mit Aether entfetteten Drüsen zu verwenden; zur Vermeidung der Fäulnis muss man denselben Antiseptica (Thymol, Chloroform, Fluornatrium u. a.) zu setzen. Man bringt dieselben auf einen Gehalt von 0·5% kohlensaurem Natrium und versetzt sie mit nicht zu grossen Mengen der zu untersuchenden Eiweissstoffe.

Hierbei bilden sich, ähnlich wie beim Pepsin Acidalbumine, so hier Alkalialbuminate, weiterhin Albumosen und Peptone. Das Trypsin zeichnet sich aber gegenüber dem Pepsin vor Allem dadurch aus, dass es durch weitergehende Spaltung krystallinische, stickstoffhaltige Producte aus dem Eiweiss erzeugt. Von diesen kennt man Amidosäuren (vgl. S. 189) der aromatischen Reihe (Tyrosin) und Amidosäuren der Fettreihe „Leucin" (α-Amidoisobutylessigsäure u. a.); ausser diesen sollen sich bilden Asparaginsäure, Lysin, Lysatinin und Ammoniak. Noch unbekannt ist die Verbindung, welche bei Zusatz von Brom- und Chlorwasser in tryptischen Verdauungsgemischen einen violettrothen Niederschag liefert.

Die Bedeutung, welche die Enzyme des Pancreassaftes für die Darmverdauung haben, zeigt sich am deutlichsten nach der Panceasexstirpation. Die Amylaceen werden schlechter ausgenützt, natürliche Fettemulsionen (Milch) werden sehr viel schlechter als unter normalen Verhältnissen, nicht emulgirtes Fett wird unter Umständen überhaupt nicht resorbirt; von Eiweiss gelangen nur 40—50% zur Resorption.

Demgegenüber sei daran erinnert, dass nach Exstirpation des Magens die Verdauungsarbeit der Darmsäfte, also in erster Linie des Pancreas zur Erhaltung des normalen Stoffwechsels genügt.

Dass die Pancreasdrüse für den Stoffwechsel auch insofern von einer grossen Bedeutung ist, als sie die Zerstörung des Traubenzuckers im Organismus vermittelt, sei nur beiläufig erwähnt.

F. RÖHMANN.

Wasserstoff, *Hydrogenium,* H = 1, findet sich in freiem Zustande in der Natur in vulkanischen Exhalationen; in Verbindung mit anderen Elementen in zahllosen unorganischen und organischen Körpern, vor Allem in Verbindung mit Sauerstoff im Wasser. Zu seiner Darstellung kann man verschiedene Wege einschlagen.

Zunächst kann man Wasser durch Elektrolyse in seine beiden Bestandtheile, Sauerstoff und Wasserstoff zerlegen; der letztere sammelt sich dann am negativen Pol an. Oder man kann durch Einwirkung verschiedener Metalle auf Wasser bei verschieden hoher Temperatur den Wasserstoff abscheiden, indem daneben Hydroxyde oder Oxyde der betreffenden Metalle gebildet werden. So zersetzt metallisches Kalium das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Bildung von Kaliumhydroxyd:

$$2\,K + 2\,H_2O = 2\,KOH + H_2,$$

während Eisen erst bei starker Glühhitze eine Zerlegung des Wassers nach folgender Gleichung herbeiführt:

$$3\,Fe + 4\,H_2O = Fe_3O_4 + 4\,H_2.$$

Auch durch Einwirkung von glühender Kohle auf Wasserdampf kann eine Zerlegung des letzteren herbeigeführt werden, indem gleichzeitig durch eine Reihe von Umsetzungen folgendermaassen Kohlenoxyd, CO, und Kohlensäureanhydrid, CO_2, gebildet werden:

$$\text{a) } C + 2\,H_2O = 2\,H_2 + CO_2$$
$$\text{b) } C + CO_2 = 2\,CO$$
$$\text{c) } CO + H_2O = H_2 + CO_2.$$

Indem das hierbei sich bildende Kohlensäureanhydrid durch Kalk entfernt wird, entsteht ein brennbares Gasgemisch von Wasserstoff und Kohlenoxyd, das als „Wassergas“ schon jetzt zu Beleuchtungs- und Heizzwecken eine ausgedehnte Verwendung erfährt.

Reines Wasserstoffgas kann ferner durch Behandeln verschiedener Metalle mit verdünnten Säuren oder wässerigen Lösungen von Alkalihydroxyden gewonnen werden; so entwickelt man das Wasserstoffgas für Laboratoriumszwecke meistens durch Behandeln von Zink mit verdünnter Schwefelsäure; aber auch bei der Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf dieses Metall, oder auf Eisen oder Zinn wird Wasserstoff gewonnen. Oder man lässt Aetznatron in wässeriger Lösung auf Zink einwirken, oder erhitzt für technische Zwecke Zinkstaub oder Eisenfeile mit einem Gemenge von Calciumoxyd und von Calciumhydroxyd auf höhere Temperatur, wobei folgende Reaction stattfindet:

$$Fe + Ca(OH)_2 = H_2 + FeO + CaO.$$

Ausserdem entsteht Wasserstoff bei der Gährung der Cellulose und ist daher in den thierischen Darmgasen enthalten.

Reines Wasserstoffgas ist ein farb- und geruchloses Gas. (Der eigenthümliche Geruch des aus Eisen und Säuren entwickelten Wasserstoffgases ist durch eine kohlenstoffhaltige Verunreinigung bedingt). Wasserstoffgas wird bei einem Druck von 40 Atmosphären und einer Temperatur von -220^0 zu einer farblosen Flüssigkeit condensirt. Wasserstoffgas ist das leichteste aller Gase; 1 Liter desselben wägt bei 0^0 und 760 *mm* Druck 0·089551 *g*, während

1 Liter atmosphärischer Luft unter den gleichen Bedingungen 1·293606 *g* wägt. Aus diesem Grunde ist das Gewicht des Wasserstoffes als Einheit für die Ermittelung der specifischen Gewichte der anderen Gase gewählt worden.

In Wasser ist Wasserstoff nur wenig löslich; dahingegen wird dieses Gas eigenthümlicherweise in sehr reichlicher Menge von metallischem Palladium aufgenommen, so zwar, dass im Vacuum frisch ausgeglühte Palladiumfolie schon bei gewöhnlicher Temperatur 376 Volumina Wasserstoffgas aufzunehmen vermag.

Wasserstoffgas vermag weder die Athmung noch das Brennen zu unterhalten; dahingegen ist dieses Gas selbst sehr leicht brennbar, indem es beim Entzünden an der Luft zu Wasser verbrannt wird:

$$H_2 + O = H_2O.$$

Ein Gemisch von Wasserstoffgas mit Sauerstoffgas bildet das sehr explosive Knallgas. Die grosse Neigung des Wasserstoffes sich mit Sauerstoff zu verbinden bedingt es, dass der Wasserstoff, allerdings erst bei höherer Temperatur, so stark reducirend auf Metalloxyde einwirkt. So wird beim Erhitzen von Kupferoxyd im Wasserstoffstrom neben Wasser metallisches Kupfer gebildet:

$$CuO + H_2 = Cu + H_2O.$$

Dagegen vermag sich der Wasserstoff mit dem Chlor unter der Einwirkung der chemisch wirksamen Lichtstrahlen auch schon bei gewöhnlicher Temperatur in sehr lebhafter Weise zu Chlorwasserstoff zu vereinigen (Chlorknallgas).

Im Gegensatz zu der im Uebrigen verhältnismässig geringen Reactionsfähigkeit des freien Wasserstoffes bei gewöhnlicher Temperatur beobachtet man, dass freiwerdender Wasserstoff sich auch unter diesen Bedingungen schon mit den verschiedensten Elementen, z. B. dem Sauerstoff, Schwefel, Phosphor, Arsen u. s. w. zu chemischen Verbindungen zu vereinigen vermag. Die so entstehenden Wasserstoffverbindungen der Nichtmetalle sind meist gasförmig, die der Metalle aber sämmtlich fest. Diese Verbindungen sind theils starke Säuren, z. B. die Halogenwasserstoffsäuren, Chlorwasserstoffsäure, HCl, Bromwasserstoffsäure HBr, u. s. w.; theils basische Körper, wie das Ammoniak, NH_3, oder sie zeigen endlich auch einen neutralen Charakter, wie das Wasser, H_2O, oder die Kohlenwasserstoffe, z. B. das Sumpfgas, CH_4, das Aethylen, C_2H_4, u. s. w.

Zur Erkennung des Wasserstoffes benutzt man seine Ueberführbarkeit in Wasser.

Wasserstoffgas findet praktische Verwendung zum Füllen von Luftballons; ferner gemischt mit Sauerstoffgas im Knallgasgebläse zur Ausführung von Lötharbeiten bei höherer Temperatur (Platinschmelzen), und, wie schon erwähnt, neuerdings als Wassergas zu Heiz- und Beleuchtungszwecken. Die wichtigsten Verbindungen des Wasserstoffes sind Wasser und Wasserstoffsuperoxyd.

Wasser, H_2O, findet sich ausserordentlich verbreitet in der Natur, aber selten in reinem Zustande, sondern meistens im Quell- Fluss- und Seewasser durch verschiedene Gase (Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure), sowie durch gelöste feste Substanzen (Kalksalze u. s. w.), verunreinigt. Verhältnismässig am reinsten ist das Regen- und Schneewasser. Ferner findet sich das Wasser auch in chemischer Verbindung mit manchen natürlich vorkommenden Salzen, Silicaten, Sulfaten u. s. w.

Künstlich entsteht Wasser beim Verbrennen von Wasserstoff oder von wasserstoffhaltigen Verbindungen an der Luft oder im Sauerstoffgas, sowie auch bei der Einwirkung von Wasserstoff auf viele Metalloxyde, z. B. auf Kupferoxyd, das dabei zu metallischem Kupfer reducirt wird.

Um das natürlich vorkommende Wasser zu reinigen kann man es durch Filtration über Sand oder Kohle klären, oder besser durch Destillation von den nicht flüchtigen Verunreinigungen befreien.

Reines Wasser ist eine farb- und geruchlose Flüssigkeit, die bei 0° gefriert und die bei einem Druck von 760 *mm* bei 100° siedet. Wenn Wasser abgekühlt wird, so zieht es sich zusammen. Bei + 4° erreicht es seine grösste Dichte, und dehnt sich bei noch weiterer Abkühlung wieder aus. Das Gewicht eines Cubikcentimeters Wasser bei + 4° dient als Gewichtseinheit (1 Gramm).

Wasser ist ein neutraler Körper, d. h. es zeigt weder die Eigenschaften einer Säure noch die einer Base. Durch den elektrischen Strom wird es in seine Bestandtheile zerlegt; dabei sammelt sich der Sauerstoff an dem positiven Pol, der Wasserstoff aber an dem negativen Pol an.

Viele Metalle vermögen gleichfalls das Wasser unter Bildung von Metallhydroxyden oder von Metalloxyden und unter Freiwerden von Wasserstoff zu zersetzen. Die Alkalimetalle bewirken diese Zersetzung schon bei gewöhnlicher Temperatur, Eisen erst bei Rothgluth (vgl. beim Wasserstoff).

Auch durch Kohle wird Wasser bei höherer Temperatur unter Freiwerden von Wasserstoff zerlegt. Dahingegen kann Chlor unter gleichzeitiger Mitwirkung des Lichtes das Wasser auch schon bei gewöhnlicher Temperatur nach folgender Gleichung zerlegen:

$$2\,H_2O + 2\,Cl_2 = 4\,HCl + O_2.$$

Auf die grosse Rolle, welche das Wasser im Haushalt der Natur spielt, sei hier nur kurz hingewiesen. In chemischer Hinsicht ist die Thatsache von grosser Bedeutung, dass das Wasser ein vorzügliches Lösungsmittel für sehr viele gasförmige, tropfbar flüssige und feste Körper ist.

Wasserstoffsuperoxyd, H_2O_2, kommt in kleinen Mengen in der atmospärischen Luft vor, und findet sich deswegen auch im Regenwasser sowie im Schnee. 1 Liter Regenwasser soll durchschnittlich 0·05 bis 1 *mg* Wasserstoffsuperoxyd enthalten. Zur Beantwortung der Frage, wie sich dieser Gehalt an Wassersuperoxyd in der Luft bilden mag, fehlt es vorläufig noch an einem bestimmten Anhalt; vielleicht erklärt sich dies dadurch, dass Wasserstoffsuperoxyd häufig bei langsamen Oxydationen und Verbrennungen an der Luft in geringer Menge entsteht.

Eine wässerige Lösung von Wasserstoffsuperoxyd stellt man sich dar durch Zersetzen von Baryumsuperoxyd mit verdünnten Säuren, am besten Schwefelsäure:

$$BaO_2 + H_2SO_4 = H_2O_2 + BaSO_4.$$

Das ausgeschiedene Baryumsulfat wird abfiltrirt, aus der abfiltrirten Lösung die noch vorhandene kleine Menge freier Schwefelsäure vorsichtig durch Barytwasser ausgefällt, der Niederschlag wiederum abfiltrirt, und das Filtrat durch vorsichtiges Verdunsten im Vacuum eingeengt.

Eine concentrirte wässerige Lösung von Wasserstoffsuperoxyd kann ferner dadurch erhalten werden, dass man eine dreiprocentige wässerige Lösung von Wasserstoffsuperoxyd durch Soda alkalisch macht, die alkalische Lösung mit Aether ausschüttelt und den Aether verdunstet. Um endlich das Wasserstoffsuperoxyd wasserfrei zu erhalten, dampft man verdünnte Lösungen, die keine Verunreinigungen enthalten dürfen, zunächst auf dem Wasserbade (bis zu einem Gehalt von etwa 45 p. Ct. an Wasserstoffsuperoxyd), dann im luftverdünnten Raum ein. Bei einem Druck von 68 *mm* destillirt zwischen 84 und 85° fast reines und wasserfreies Wasserstoffsuperoxyd über. So gewonnen, ist es eine klare sirupdicke Flüssigkeit von bitterem herbem Geschmack, die sich leicht, auch unter Explosion, zersetzt. Verdünnte wässerige Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd sind ein wenig beständiger, doch zersetzen auch sie sich verhältnismässig leicht, besonders beim Erwärmen, unter Abgabe von Sauerstoff

In reinem Zustande zeigt das Wasserstoffsuperoxyd gegen Lackmus saure Reaction; verdünnte Lösungen reagiren neutral oder bleichen das Lackmuspapier.

Wasserstoffsuperoxyd ist ein sehr starkes Oxydationsmittel, das z. B. Arsen zu Arsensäure, Metallsulfide zu Sulfaten zu oxydiren vermag, und durch das organische Farbstoffe entfärbt und zerstört werden.

Umgekehrt vermag Wasserstoffsuperoxyd eigenthümlicher Weise auch gewisse Körper, und zwar gerade sauerstoffreiche Verbindungen, wie Uebermangansäure, Chromsäure, ferner einige Metalloxyde, z. B. Silberoxyd, Quecksilberoxyd zu reduciren, indem sowohl diese sauerstoffhaltigen Verbindungen wie auch das Wasserstoffsuperoxyd einen Theil des Sauerstoffes oder auch die ganze Menge verlieren. So setzt sich z. B. die Chromsäure nach folgender Gleichung mit dem Wasserstoffsuperoxyd um:

$$2\,CrO_3 + 3\,H_2O_2 = Cr_2O_3 + 3\,H_2O + 3\,O_2;$$

ferner reagiren Silberoxyd und Wasserstoffsuperoxyd nach der Gleichung:

$$Ag_2O + H_2O_2 = 2\,Ag + H_2O + O_2.$$

Endlich erleidet das Wasserstoffsuperoxyd aber auch sehr leicht eine Zersetzung bei der Einwirkung verschiedener Körper, ohne dass diese dabei verändert werden. Eine derartige katalytische Wirkung üben Gold, Platin, Silber, Kohle und andere Körper namentlich in fein vertheiltem Zustande aus, indem durch sie das Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und Sauerstoff zerfällt.

Zur qualitativen Erkennung des Wasserstoffsuperoxydes dient am besten die folgende Reaction. Zu der auf diesen Körper zu prüfenden Flüssigkeit fügt man einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure, überschichtet die wässerige Lösung mit ein wenig reinem Aether, gibt einige Tropfen einer verdünnten Lösung von Kaliumbichromat hinzu und schüttelt um. Bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd färbt sich der Aether dann tiefblau.

Die quantitative Bestimmung des Wasserstoffsuperoxydes geschieht durch Titration mit einer Lösung von Kaliumpermanganat von bekanntem Gehalt bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure. Es findet dann folgende Reaction statt:

$$2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 + 5\,H_2O_2 = 8\,H_2O + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 5\,O_2.$$

Das Ende der Umsetzung wird daran erkannt, dass schliesslich die rothe Farbe des Kaliumpermanganates nicht wieder verschwindet.

K. v. BUCHKA.

Wismut, *Bismutum*, Bi = 207. Kommt in der Natur zumeist gediegen vor, ferners als Sulfid (Wismutglanz). Es ist ein röthlich weisses Metall, sehr brüchig und leicht zu pulvern. Sein specifisches Gewicht ist etwa 10. Bei mittlerer Temperatur verändert es sich nicht an der Luft; erhitzt verbrennt es zu Wismutoxyd Bi_2O_3. Verbindungen des Wismuts sind zwei Reihen bekannt, solche, in denen es dreiwerthig, und solche, in denen es fünfwerthig auftritt; letztere sind ziemlich unbeständig.

Das **Wismuttrichlorid**, $BiCl_3$, durch directe Vereinigung von Chlor und erwärmtem Wismut, oder durch Lösung von Wismut in Königswasser erhältlich, bildet eine weisse krystallinische Masse, die in Salzsäure klar löslich ist. — Bei Zugabe von Wasser trübt sich diese Lösung unter Abscheidung eines weissen, krystallinischen Niederschlages von Wismutoxychlorür BiOCl (auch basisches Wismutchlorür genannt).

Das **Wismutnitrat**, $Bi(NO_3)_3$, durch Lösen von Wismut in Salpetersäure erhältlich, krystallisirt mit 5 H_2O in grossen, durchsichtigen Tafeln, die in wenig Wasser zu einer klaren Flüssigkeit löslich sind, welche sich auf Zusatz grösserer Wassermengen unter Abscheidung eines weissen, käsigen Niederschlages trübt. Derselbe ist ein Gemisch der basischen Salze $BiOH(NO_3)_2$

und $Bi(OH)_2NO_3$. Es ist als *Magisterium Bismuti, Bismutum subnitricum* officinell.

Wismutoxyd Wismuttrioxyd, Bi_2O_3, ensteht beim Verbrennen von Wismut als gelbes, in Wasser und Alkalien unlösliches Pulver. — Leitet man durch concentrirte Kalilauge, in der Bi_2O_3 suspendirt ist, Chlorgas, so wird ein rother Niederschlag gefällt, der beim Erwärmen unter Wasserverlust in Wismutpentoxyd Bi_2O_5 übergeht, das beim Glühen in Sauerstoff und Bi_2O_3 zerfällt.

Betreffs der übrigen Wismut-Präparate vergleiche den Band Pharmakologie.

Zum Nachweis von Wismut in Lösungen bedient man sich der durch Schwefel-Wasserstoff entstehenden braunschwarzen Fällung von Schwefelwismut Bi_2S_3. Dasselbe ist in Schwefelammon unlöslich, in Salpetersäure löslich; letztere Lösung wird durch Zusatz von Wasser getrübt.

In chemischer Beziehung bildet das Wismut eine natürliche Gruppe mit Phosphor, Arsen und Antimon; gleich diesen tritt es 3- und 5-werthig auf, zeigt aber, seinem hohen Atomgewicht entsprechend, deutlich metallischen Charakter; so vermag es sich nicht mit Wasserstoff zu verbinden, das Trioxyd ist basischer Natur und das Pentoxyd verhält sich mehr wie ein Superoxyd, als wie eine Säure.

An das Wismut schliesst sich die Gruppe der drei Elemente Vanadin, Niob und Tantal an, in ähnlicher Weise, wie sich an die Gruppe des Kohlenstoffes die Elemente Titan, Zirkon und Thorium anschliessen.

Vanadin, Vd = 52. kommt in der Natur hauptsächlich als Vanadinbleierz und in einigen Eisenerzen vor. Im freien Zustande wird es durch Glühen der Vanadinchloride in Wasserstoff erhalten. Es bildet ein schwer schmelzbares, weisslich graues, metallglänzendes Pulver, das sich an der Luft nicht verändert und beim Erhitzen zu Vanadinpentoxyd Vd_2O_5 verbrennt. Letzteres löst sich in Alkalien unter Bildung von Salzen der Vanadinsäure VdO_4H_3. Es ist in dieser Beziehung das Vanadin vollständig analog dem Phosphor. Auch die Bildungsweise und Eigenschaften der Verbindungen Vanadinchlorür $VdCl_3$, Vanadinoxychlorid $VdOCl_3$, Vanadintrioxyd Vd_2O_3 zeigen grosse Analogien mit den entsprechenden Phosphor-Verbindungen. — Ausserdem bildet aber das Vanadin noch andere Verbindungen, die denen des Schwefels und Selens ähnlich sind, wie das Dichlorid $VdCl_2$ und das Tetrachlorid $VdCl_4$, das Vanadinoxydul VdO, das Vanadindioxyd VdO_2 etc.

Niob, Nb = 93·7, kommt neben Tantal im Columbit und Tantalit vor. Eisengraues, metallglänzendes Pulver, das beim Glühen an der Luft in Oxyd übergeht. Es liefert, wie Vanadin Verbindungen, in denen es drei- und fünfwerthig auftritt, ausserdem auch dem Vanadinoxydul und Dioxyd analog zusammengesetzte Verbindungen.

Tantal, Ta = 182, bildet ein schwarzes, nur in NO_3H und FH lösliches Pulver, das beim Erhitzen zu Tantalpentoxyd Ta_2O_5 verbrennt. Dasselbe ist das Anhydrid der Tantalsäure $HTaO_3$, die durch Zersetzung von Tantalchlorid mit Wasser (analog der Phosphorsäure) entsteht. Ihr Kalisalz bildet sich beim Schmelzen von Ta_2O_5 mit Aetzkali oder Kaliumcarbonat.

A. KWISDA.

Zink, *Zincum,* Zn = 65, zweiwerthiges Metall. — Seine wichtigsten natürlich vorkommenden Verbindungen sind: Zinkblende (Sulfid), Edelgalmei (Zinkcarbonat), Kieselzinkerz (Zinksilicat), alle mehr oder minder mit anderen Metallen (Cadmium, Eisen, Kupfer, Silber etc.) verunreinigt. — Die Darstellung des metallischen Zinks erfolgt durch Ueberführung der natürlichen Zinkerze in Zinkoxyd und Reduction des letzteren mit Kohle. — Das so gewonnene Werkzink enthält noch 1—2% Verunreinigungen (Arsen, Antimon, Blei, Silber, Kupfer, Cadmium, Eisen, Schwefel, Kohle, Silicium, seltener Zinn). Die Reinigung des Zinks erfolgt entweder durch fractionirte Destillation oder durch Erhitzen auf eine nur wenig über dem Schmelzpunkt des Zinks liegende Temperatur und Abheben der die Verunreinigungen enthaltenden Schlacke.

So dargestellt, bildet das Zink ein bläulich weisses, glänzendes Metall von krystallinischem Bruch, dessen Härte zwischen der des Silbers und Kupfers

steht. Bei niederer Temperatur ist es spröde, bei 120° wird es hämmerbar, walzbar und streckbar, über 200° wieder spröde und leicht zu pulvern. Sein specifisches Gewicht ist etwa 7, sein Schmelzpunkt liegt bei 413°. Unter Luftabschluss erhitzt, wird es bei etwa 1000° gasförmig und destillirbar; an der Luft entzündet es sich bei circa 500°. — An der Luft überzieht sich das Zink mit einer matten Schichte von Suboxyd oder basischem Carbonat, die es gegen weitere Einwirkung von Feuchtigkeit, CO_2 und Sauerstoff schützt. Wasserzersetzung wird durch Zink nur in glühendem Zustande bewirkt; dagegen löst sich Zink unter Wasserstoffentwicklung in kalter, verdünnter Salz- oder Schwefelsäure. Absolut chemisch reines Zink wird von Säuren nur schwierig angegriffen; zur Beförderung der Reaction genügt es, einige Tropfen Platinchlorid zuzusetzen. Auch in Aetzlauge ist Zink unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung von Zinkaten löslich. — Aus den Lösungen jener Metallsalze, die durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung gefällt werden (wie Kupfer, Zinn, Cadmium etc.), wird durch Zink das Metall gefällt.

Zum Nachweis des Zinks in Verbindungen dienen folgende Reactionen: Feste Zinkverbindungen geben mit Soda auf Kohle erhitzt metallisches Zink, welches alsbald zu Zinkoxyd verbrennt, einem in der Hitze gelben, nach dem Erkalten weissen Beschlag. — Wird dieser Beschlag mit Kobaltlösung betropft und erhitzt, so entsteht das sogenannte Rynmann'sche Grün (auch als grüner Zinnober bekannt). — Aus Lösungen wird das Zink durch Aetzlaugen oder Ammoniak als weisses, im Ueberschuss des Fällungsmittels lösliches Hydroxyd, durch Schwefelammon als weisses, in verdünnten Mineral-Säuren lösliches Sulfid gefällt. Durch K_2CO_3 oder Na_2CO_3 wird basisches Zinkcarbonat gefällt, das in Aetzalkalien und in Salmiaklösung beim Kochen löslich ist. Durch Ferrocyankalium wird weisses, gelatinöses, in NH_3 und in verdünnten Säuren lösliches Ferrocyanzink gefällt. — Aus essigsaurer Lösung fällt SH_2 weisses Schwefelzink, das in verdünnter HCl wieder löslich ist. — Die quantitative Bestimmung erfolgt als Oxyd oder Sulfid.

Anwendung findet das Zink hauptsächlich zur Herstellung von Gusswaaren und Ornamenten, ferners zu Legirungen, wie Messing (70% Cu und 30% Zn), unechtes Blattgold und Blattsilber (Zink-Zinnlegirungen), ausserdem zum Verzinken von anderen Metallen (namentlich Eisen), endlich zur Darstellung pharmaceutischer Präparate.

Zinkchlorid, *Zincum chloratum, Butyrum Zinci*, Zinkbutter, $ZnCl_2$, durch Auflösen von metallischem Zink oder Zinkoxyd, resp. Carbonat in Salzsäure und Eindampfen bis nahe zur Trockne dargestellt, bildet eine weisse, amorphe, an feuchter Luft leicht zerfliessliche Masse, die in Wasser und Weingeist zu einer schwach trüben Flüssigkeit löslich ist; durch Zusatz von Salzsäure lässt sich die Trübung beseitigen. Die Lösung reagirt sauer, schmeckt widerlich metallisch und wirkt stark ätzend. Die mit HCl angesäuerte wässerige Lösung (1=10) darf weder durch Chlorbaryum, noch durch SH_2 getrübt oder gefärbt werden. Ausser seiner medicinischen Anwendung als Aetz- und Desinfectionsmittel, dient das Zinkchlorid namentlich zur Imprägnirung von Holz, zum Conserviren anatomischer Präparate, als Messingbeize, in der Blaufärberei etc.

Zinkbromid, $ZnBr_2$ bildet weisse, zerfliessliche, in Weingeist und Aether lösliche Nadeln, **Zinkjodid** ZnJ_2, farblose hygroskopische Krystalle, die sich an der Luft bräunen. Letzteres dient zur Bereitung des Jodzinkstärkekleisters, der als wichtiges Reagens auf salpetrige Säure, namentlich in der Wasseranalyse benützt wird. — **Zinkcyanid** $Zn(CN)_2$, als Mittel gegen Neurosen und namentlich als energisches Antisepticum empfohlen, bildet ein weisses, amorphes, fast geruch- und geschmackloses, in Wasser und Weingeist nicht lösliches Pulver, das vor Licht geschützt aufzubewahren ist. In Mineralsäure löst es sich unter Entwicklung von Blausäure.

Zinksulfat, $ZnSO_4$ *Zincum sulfuricum*, Zinkvitriol, Kupferrauch, findet sich in der Natur mit 7 H_2O krystallisirt auf Zinkblendelagerstätten vor. — Rohes Zinksulfat erhält man durch Rösten und Auslaugen von Blende oder blendehaltigem Blei und Kupfererzen mit Wasser oder Schwefelsäure; es enthält stets fremde Metalle und kann nur zu technischen Zwecken (Conservirung von Holz und Häuten, Bereitung von Firnissen, Zinkfarben etc.) dienen. — Das medicinisch verwendete Präparat wird durch Lösen von reinem ZnO in SO_4H_2 dargestellt und durch Abdampfen der erhaltenen Lösung zur Krystallisation in farblosen, 7 H_2O einschliessenden, an trockener Luft langsam verwitternden Nadeln erhalten, die in 0·6 Theilen Wasser zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit löslich sind, die sowohl mit Cl_2Ba, als mit Natronlauge rein weisse Fällung geben muss. Anwendung äusserlich als Adstringens, innerlich als Brechmittel. — An Stelle des Zinksulfates, namentlich gegen Gonorrhoe, wurde auch **Zinkpermanganat**, $ZnMnO_4$, empfohlen, das man durch Umsetzung von Zinksulfat mit Baryumpermanganat erhält. Es bildet dunkelrothe, leicht zersetzliche, wasserlösliche Tafeln; mit organischen Substanzen liefert es explosive Gemenge.

Zinknitrat, $Zn(NO_3)_2$, krystallisirt aus concentrirten Lösungen von Zinkoxyd in Salpetersäure mit 6 H_2O in vierseitigen, bei 50^0 schmelzenden Säulen, die in Wasser leicht löslich sind.

Zinkphosphat, $(PO_4)_2Zn_3$, *Zincum phosphoricum,* entsteht bei der Fällung einer Zinksulfatlösung mit dem gewöhnlichen Natriumphosphat (Na_2HPO_4) als weisses, krystallinisches, in Wasser und Weingeist unlösliches Pulver, das gegen Epilepsie und Nervenleiden in Verwendung stand.

Zinkborat, $ZnB_4O_7 + 7\ H_2O$, *Zincum boricum,* durch Fällung einer Lösung aus 25 *g* Zinksulfat in 250 *g* destillirten Wassers mittelst einer Lösung von 20 *g* Borax in 500 *g* Wasser und Auswaschen des entstandenen Niederschlages bis zur völligen Freiheit von Sulfat erhältlich, stellt ein weisses, amorphes, in Wasser und Alkohol unlösliches, in Ammoniak und verdünnter Salzsäure lösliches Pulver dar, das als Antisepticum, bei Streupulvern u. a. verwendet wird.

Zinkcarbonat, $ZnCO_3$, *Zincum carbonicum,* findet sich in der Natur als Edelgalmei oder Zinkspath in hexagonalen Krystallen. — Künstlich durch Fällung einer Zinksalzlösung mit Carbonaten erhaltenes Zinkcarbonat ist ein Gemisch aus wechselnden Mengen $ZnCO_3$ und $Zn(OH)_2$; beim Glühen geben diese Niederschläge CO_2 und H_2O ab und wandeln sich in Zinkoxyd um.

Zinksilicat, $ZnSiO_4$, findet sich in der Natur als Kieselgalmei (Kieselzinkerz). Das im Handel käufliche Zinksilicat ist ein Gemenge von Zinkoxyd mit Wasserglas. — Es dient als Anstrichfarbe.

Zinkoxyd, ZnO, *Zincum oxydatum*, *Nihilum album* Zinkweiss, weisses Nichts, findet sich in der Natur mit Mangan verunreinigt als Rothzinkerz (Zinkit). — Künstlich erhält man es durch Verbrennen von metallischem Zink — Zincum oxydatum via sicca paratum — oder durch Fällung von Zinksulfat mit Natrium- oder Kaliumcarbonat und Glühen des gut ausgewaschenen Niederschlages — Zincum oxydatum via humida paratum. — Auf eine oder die andere Weise dargestellt, bildet das Zinkoxyd ein weisses, lockeres, in der Hitze gelb werdendes Pulver, das in Wasser unlöslich, in verdünnten Mineralsäuren und Essigsäure ohne Aufbrausen löslich ist. — Die essigsaure Lösung des reinen Präparates muss durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammon rein weiss gefällt werden, und darf mit Jodkaliumlösung keinen gelben Niederschlag geben; mit Ammoniak im Ueberschuss darf weder bleibende Trübung, noch Röthung (Fe) oder Bläuung (Cu) eintreten. Beim Schütteln von 1 *g* Zinkoxyd mit 3 cm^3 salzsäurehältiger Zinnchlorürlösung darf im Laufe einer Stunde keine Bräunung eintreten (Arsen). Das abfiltrirte Schüttelwasser darf weder durch Baryumnitrat, noch durch Silbernitrat getrübt werden. — An-

wendung findet es theils als Streupulver, theils als Salbe (Ung. zinci, Ung. zinci benzoatum) äusserlich, selten innerlich gegen Neurosen. — Das dem vorigen entsprechende Zinkhydrat, Zinkhydroxyd, $Zn(OH)_2$, *Zincum hydrooxydatum*, bildet sich beim Versetzen von Zinksalzlösungen mit Aetzalkalien oder Ammoniak als weisser, im Ueberschusse des Fällungsmittels löslicher Niederschlag, der beim Erhitzen in Zinkoxyd und Wasser zerfällt; in Säuren löst sich das Zinkhydroxyd unter Bildung der Zinksalze, in Kali- oder Natronlauge unter Bildung der sogenannten Zinkate, Verbindungen, in denen $Zn(OH)_2$ die Rolle einer Säure spielt.

Zinksulfid, ZnS, kommt in der Natur als Zinkblende in gelblich bis dunkler gefärbten durchsichtigen Krystallen oder in derben bräunlichen bis schwarzen Massen vor. Künstlich erhält man es durch Erhitzen von Zinkfeile mit Zinnober, durch Reduction von Zinkvitriol mit Kohle und Schwefel, durch Erhitzen von Zinkhydrosulfid im Wasserstoffstrom. Gemahlenes natürliches Schwefelzink wird als Steingelb, eine Mischung von künstlichem Schwefelzink mit Baryumsulfat als Zinkolithweiss als Malerfarbe benützt.

Das Zinksulfhydrat, Zinkhydrosulfid, $Zn(SH)_2$, entsteht bei der Fällung von Zinklösungen mit SH_2 oder Schwefelammon als weisser Niederschlag, der unter Wasser aufbewahrt werden muss, da er sich beim Trocknen zersetzt. Nach Barduzzi soll es arzneilich gegen chronische Ekzeme, Psoriasis und gewisse Dermatosen Anwendung finden.

Zinkacetat, $(CH_3COO)_2Zn + 2H_2O$, essigsaures Zink, *Zincum aceticum*, durch Lösung von Zinkoxyd in Essigsäure erhalten, bildet 2 H_2O einschliessende weiche, weisse, glänzende, monokline Tafeln oder Schuppen, die an der Luft unter Abscheidung von basischem Salz verwittern, in Wasser und Alkohol zu sauer reagirenden Flüssigkeiten löslich sind. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt; sie muss völlig klar sein und durch SH_2 rein weiss gefällt werden; das Filtrat vom Schwefelzink darf beim Eindampfen keinen Rückstand lassen. Man benützt es arzneilich.

Zinklactat, $(C_3H_5O_3)_2Zn$, milchsaures Zink, *Zincum lacticum*, aus Milchsäure und Zinkcarbonat erhalten, bildet 3 H_2O einschliessende kleine, weisse, glänzende Krystallnadeln oder weisse Krystallkrusten von säuerlich zusammenziehendem Geschmack und saurer Reaction, die in etwa 60 Th. kaltem und 6 Th. siedendem Wasser löslich sind; die wässrige Lösung darf durch Baryum-, Silber- und Bleisalzlösung höchstens opalisirend getrübt werden.

Zinksalicylat, $(C_6H_5OH \cdot COO)_2Zn + 3H_2O$, *Zincum salicylicum*, entsteht durch Umsetzung von Zinksulfat mit salicylsaurem Natron. Es bildet farblose, feine Krystallnadeln, die in Wasser, Weingeist und Aether löslich sind. Die weingeistige Lösung ($1 = 5$) soll auf Zusatz des gleichen Volumens Aether, klar bleiben; die wässerige Lösung ($1 = 20$) soll durch Baryumlösung nicht verändert werden. 2 Volumina derselben, mit 3 Vol. Weingeist versetzt und mit Salpetersäure angesäuert, dürfen auf Zusatz von Silbernitratlösung nicht mehr als opalisirend getrübt werden. Findet wie das vorige arzneiliche Anwendung.

Zinkvalerianat, $Zn(C_5H_9O_2)_2$, *Zincum valerianicum*, wird aus Zinkoxyd und Valeriansäure oder durch Fällung von Ammonvalerianat mit Zinksulfat oder Acetat und Umkrystallisiren des Productes aus Alkohol dargestellt. Weisse, glänzende, schlüpfrig anzufühlende Schuppen, die nur wenig in Wasser und Alkohol löslich sind. Die wässerige Lösung reagirt sauer und scheidet beim Kochen basisches Salz ab; beim Vermischen mit starken Säuren wird Valeriansäure in Freiheit gesetzt. Prüfung auf Verunreinigungen ist wie bei Zinkacetat auszuführen. Auch die Anwendung ist der des Zinkacetats ähnlich.

Zinkferrocyanid, $Fe(CN)_6Zn_2$, *Zincum cyanatum cum Ferro*, ein heute obsoletes Mittel gegen Chorea und Epilepsie, ist ein weisses, fast geschmackloses, nicht giftiges Pulver, das in Wasser und Weingeist unlöslich ist.

Zinkoleat, ölsaures Zink, *Zincum oleïnicum*, aus Oelsäure und Zinkoxyd erhältlich, wird in Salbenform bei Hautkrankheiten, ferners als Streupulver (mit Stärkemehl gemischt) angewendet.

Zinksulfocarbolat, Zinksulfophenylat, *Zincum sulfocarbolicum*, $(C_6H_4OHSO_3)_2Zn + 7 H_2O$, wird aus einer Lösung von phenolsulfosaurem Calcium oder Baryum durch Ausfällen mit Zinksulfatlösung, Abfiltriren und Eindampfen des Filtrates zur Krystallisation erhalten. Es bildet farblose, durchscheinende, leicht verwitternde rhombische Säulen, die in 2 Th. Wasser und 2 Th. Alkohol löslich sind; diese Lösungen reagiren sauer; die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt, durch Schwefelwasserstoff weiss gefällt. Bei längerer Aufbewahrung färben sich die Krystalle röthlich. — Die wässerige Lösung des Salzes darf mit Schwefelsäure, Ammonoxalat und Baryumnitrat keine Niederschläge geben; der mit Schwefelammon entstehende Niederschlag muss rein weiss sein; der beim Abdampfen des Filtrates vom Schwefelzink entstehende Rückstand muss beim Erhitzen völlig flüchtig sein. 10 Th. des Präparates sollen beim Glühen 1·46 Th. Zinkoxyd zurücklassen. Das Präparat ist vorsichtig in gut verschlossenen Gefässen aufzubewahren. — Anwendung findet es als antiseptisches Adstringens zu Einspritzungen, Waschungen, Umschlägen etc.

Cadmium. Ein häufiger Begleiter des Zinks in seinen Erzen ist das Cadmium, das 1819 im schlesischen Galmei, in dem es sich bis zu 5% findet, entdeckt wurde. — Da es leichter flüchtig ist, als Zink, so destillirt es bei der Gewinnung des letzteren zuerst über. Aus den ersten Portionen des Destillates abgeschieden, bildet es ein weisses, glänzendes, ziemlich weiches Metall von krystallischem Gefüge, das bei 315° C schmilzt und bei 760° C siedet. — Cadmium ist eines der wenigen einatomigen Elemente, d. h. sein Molekulargewicht und Atomgewicht stimmen überein; die Grösse dieser Zahl ist 112. — An trockener Luft unveränderlich, läuft es an feuchter Luft an; beim Erhitzen an der Luft verbrennt es zu braunem Oxyd. Es ist schwierig in verd. Salz- und Schwefelsäure, leicht in verd. NO_3H löslich. — Mit anderen Metallen liefert es Legirungen, von denen sich einige (Wood's Metall: 1 Cadmium, 6 Blei, 7 Wismut; Lipowitz's Legirung: 3 Cadmium, 8 Blei, 15 Wismuth, 4 Zinn) durch einen unter 100° C liegenden Schmelzpunkt charakterisiren. Mit Quecksilber bildet es ein Amalgam, das frisch bereitet weich und plastisch ist, bei längerem Stehen aber erhärtet, weshalb es häufig zum Plombiren von Zähnen Verwendung findet.

Die in Wasser löslichen Cadmiumverbindungen besitzen sämmtlich einen ekelhaften Geschmack und emetische Wirkung; sie sind giftig. Ihre wässerigen Lösungen reagiren sauer. — Zur Erkennung des Cadmiums in seinen Verbindungen dienen folgende Reactionen: 1. Durch SH_2 wird gelbes, in Schwefelammon unlösliches Cadmiumsulfid CdS gefällt; diese Substanz dient als gelbe Farbe; sie wird durch SH_2 nicht verändert, oxydirt sich aber allmählig an feuchter Luft zu $CdSO_4$, wobei ein Verblassen und schliessliches Weisswerden eintritt. In der Natur findet sich CdS als Mineral unter dem Namen Greenockit. — 2. Durch metallisches Zink wird aus der Lösung elementares Cadmium gefällt. — 3. Durch fixe Alkalien oder Ammoniak wird weisses Cadmiumhydroxyd $Cd(OH)_2$ gefällt, das beim Glühen unter Wasserabgabe in braunes Cadmiumoxyd (CdO) übergeht.

Das Cadmiumsulfat, $CdSO_4$ bildet farblose, durchsichtige, wasserlösliche Krystalle, die in wässeriger Lösung in der Augenheilkunde sowie bei Gonorrhoe Verwendung finden. — Cadmiumchlorid $CdCl_2$, krystallisirt mit 2 H_2O aus der Lösung von Cadmium in Salzsäure in leicht verwitternden, farblosen Krystallen; beim Erhitzen entweicht das Wasser und es sublimirt wasserfreies $CdCl_2$ in glänzenden Schüppchen, die sich mit NH_3 unter Wärmeentwicklung vereinigen. Es gibt Doppelsalze mit vielen anderen Chloriden. Aehnliche Eigenschaften haben das Bromid, Jodid, Fluorid, die alle durch directe Vereinigung des Halogens mit dem Metall darstellbar sind und zum Theil in der Photographie Anwendung finden. — Das Cadmiumcarbonat, $CdCO_3$ stellt ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver ohne Geschmack dar, das Cadmiumnitrat $Cd(NO_3)_2$ bildet farblose, leichtzerfliessliche Krystallnadeln, das Cadmiumsalicylat, durch Umsetzung eines Cadmiumsalzes mit Magnesiumsalicylat erhalten, bildet farblose Krystallnadeln. A. KWISDA.

Zinn, *Stannum*, Sn = 119. Schwermetall, das sich in der Natur nur selten gediegen, zumeist in Verbindung mit Sauerstoff als Zinnstein (Cassiterit) findet; die wichtigsten Zinnerzlagerstätten sind in England, Sachsen, Böhmen, ferner in Hinterindien und Australien (Queensland, Victoria, Neu-

südwales). Zur Gewinnung des metallischen Zinns wird Zinnstein mit Kohle reducirt und das so erhaltene unreine Zinn durch Saigern raffinirt. Chemisch reines Zinn erhält man durch Ueberführung der käuflichen Zinnfeilspähne (mittels Salpetersäure) in Metazinnsäure, Reinigung der letzteren mit verdünnten Säuren und Wasser und endliche Reduction mit Zuckerkohle. — Die Handelssorten Bankazinn und englisches Körnerzinn enthalten selten mehr als 0·04% Verunreinigungen; das gewöhnliche englische, sowie das sächsische und böhmische Zinn enthalten von 0·5 bis 6% fremder Bestandtheile, namentlich Blei, Wismut, Arsen, Schwefel, Kupfer etc. Das Zinn bildet ein weisses, glänzendes, spiegelndes Metall, dessen Härte zwischen der des Goldes und Bleies steht; der Bruch zeigt hakige Formen; beim Biegen von Zinnstangen entsteht ein knisterndes Geräusch (Zinngeschrei), das von der gegenseitigen Reibung der mit einander verwachsenen Krystalle herrührt. Die krystallinische Structur des Metalls lässt sich durch Anätzen einer glatten Zinnfläche mit verdünnter Salzsäure zeigen, wobei eine eigenthümliche Streifung auftritt (moirirtes Zinn). Zinn ist ziemlich weich und dehnbar und lässt sich zu dünnen Blättchen (Stanniol) auswalzen. Letzteres ist meist etwas bleihältig; da es vielfach zum Einpacken von Nahrungs- und Genussmitteln (wie Käse, Thee, Zuckerwerk etc.) benutzt wird, so kann es zu leichten Bleivergiftungen Anlass geben, indem durch mechanisches Abreiben oder auch durch Unvorsichtigkeit beim Verpacken Theile des Stanniols in die Esswaren hinein gelangen; namentlich Theeaufguss löst Blei aus dem Stanniol in quantitativ bestimmbarer Menge auf.

Bei 100° lässt sich Zinn zu Draht ausziehen, bei 200° wird es hart, spröde, pulverbar; bei sehr niederer Temperatur zerfällt reines Zinn zu einem Haufwerk kleiner Krystalle; dieser Zerfall dauert, einmal eingeleitet, auch dann noch fort, wenn man das Metall auf gewöhnliche Temperatur erwärmt.

Durch Luftsauerstoff und Wasser wird Zinn bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen; in Salzsäure löst es sich, namentlich beim Erwärmen, unter Entwickelung von Wasserstoff zu Zinnchlorür; von Schwefelsäure wird es nur schwierig angegriffen, dagegen leicht und schon in der Kälte von einem Gemisch aus 1 Volum concentrirter Schwefelsäure mit 2 Volum Salpetersäure und 1 Volum H_2O, wobei Stannosulfat entsteht und fast reines Stickoxydul entwickelt wird, eine auf Reduction der Salpetersäure durch das Zinn beruhende Erscheinung; noch weiter geht die Reduction der Salpetersäure, wenn man sie in Form ihres Aethylesters mit Zinn behandelt, wobei Hydroxylamin entsteht.

Anwendung findet Zinn zur Verzinnung, namentlich kupferner Gefässe, ferner zur Darstellung von Legirungen (Bronze $Cu + Sn$, Schnellloth $Sn + Pb$, Blattsilber $Sn + Zn$, etc.), endlich zur Bereitung einiger pharmaceutischer Präparate.

In seinen Verbindungen tritt das Zinn theils zweiwerthig (Zinnoxydul-, Stanno-Verbindungen), theils vierwerthig (Zinnoxyd-, Stanni-Verbindungen) auf. Die letzteren sind die beständigeren. Alle Zinnverbindungen geben beim Erhitzen mit Soda und Cyankalium auf Kohle vor dem Löthrohr metallische Flitter. Stanno-Verbindungen geben mit H_2S einen braunen, in Schwefelammon löslichen Niederschlag von Zinnsulfür SnS, mit Quecksilberchlorid einen je nach dem relativen Mengenverhältnis der beiden Agentien weissen bis grauen Niederschlag (Calomel oder metallisches Quecksilber). Stanniverbindungen geben mit Schwefelwasserstoff einen gelben, in Schwefelammon löslichen Niederschlag von Zinnsulfid (SnS_2).

Zinnchlorür, $SnCl_2$, entsteht beim Lösen von Zinn in Salzsäure; es bildet eine weissgraue, fettglänzende Masse von muscheligem Bruch, die sich mit Wasser zu dem in der Färberei benützten Zinnsalz $SnCl_2 + 2 H_2O$

vereinigt. — **Zinnchlorid**, $SnCl_4$, entsteht durch Addition von Chlor zu $SnCl_2$, beim Lösen von Zinn in Königswasser, nach der alten Darstellungsmethode von LIBAVIUS durch Destillation von Zinn mit Quecksilberchlorid; daher auch der heute noch gebräuchliche Name *Spiritus fumans Libavii* für dieses Präparat; es bildet eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, die unzersetzt destillirbar ist und sich mit Wasser zu einer krystallinischen Masse $SnCl_4 + 3H_2O$, Zinnbutter, *Butyrum Stanni*, verbindet. Diese Substanz ist in Wasser unzersetzt löslich, die wässerige Lösung dient in der Färberei als Physik (Composition) als Beizmittel. — Aehnliche Anwendung findet das Doppelsalz aus $SnCl_4$ und 2 $ClNH_4$, Zinnsalmiak, auch Pinksalz genannt, das man als Nebenproduct bei der Darstellung von Musivgold (Erhitzen von Zinn, Chlorammon und Schwefel) gewinnt.

Zinnoxydul, SnO, bildet ein dunkelbraunes Pulver oder schwarze Krystalle; beim Erhitzen an der Luft wird es zu Zinndioxyd SnO_2 oxydirt, beim Erwärmen mit Kohle, Wasserstoff, oder Kalium zu metallischem Zinn reducirt. **Zinndioxyd**, SnO_2, kommt in der Natur als Cassiterit, Holzzinnerz, Seifenzinn vor; künstlich erhält man es durch Einwirkung von Zinntetrachlorid auf Wasser bei Rothglut in farblosen diamantglänzenden, rhombischen Krystallen, die Glas ritzen, durch Erhitzen von metallischem Zinn an der Luft als amorphes, weisses Pulver, das durch concentrirte SO_4H_2 in eine sirupöse Masse umgewandelt wird, aus der Wasser wieder SnO_2 abscheidet, und in Aetzlauge unter Bildung von zinnsauren Salzen (Stannaten) löslich ist. — Das dem Zinndioxyd entsprechende Hydrat SnO_3H_2 wird gewöhnlich als Metazinnsäure bezeichnet; es entsteht beim Abdampfen von Zinn mit Salpetersäure als weisse, voluminöse amorphe Masse, die in Alkalihydroxyden und Carbonaten unter Bildung von Stannaten löslich ist.

Zinnsulfür, SnS, entsteht beim Fällen von Stannolösungen mit Schwefelwasserstoff als brauner Niederschlag, der in Schwefelammon und in 10%iger Salzsäure löslich ist. — **Zinnsulfid**, SnS_2, ist das sogenannte Musivgold. — Ausser auf die oben angegebene Weise erhält man es auch durch Fällung von Stanniverbindungen mit SH_2 als gelben, in Schwefelammon und Schwefelalkalien unter Bildung der sogenannten Sulfostannate löslichen Niederschlag. Heute findet es nur noch als Malerfarbe Anwendung, im 18. Jahrhundert wurde es als Antisiphyliticum benutzt.

Zinnphosphid, eine Verbindung von Zinn mit Phosphor, ist in den sogenannten Phosphorbronzen enthalten, die sich durch ihre besondere Festigkeit auszeichnen. Im Handel kommt Phosphorzinn mit einem Gehalt an 2·5% und 5% Phosphor vor, das sich ohne Verlust an Phosphor umschmelzen lässt und zur Darstellung von Bronzen Verwendung findet.

An das Zinn schliessen sich im periodischen System der Elemente Germanium, ferners Titan, Zirkon und Thorium an. Ersteres, von Cl. WINKLER 1886 im Argyrodit aufgefunden, füllt die früher zwischen Silicium und Zinn bestandene Lücke des periodischen Systems aus; es stimmt in Atomgewicht und Eigenschaften vollständig mit dem von MENDELEJEFF vorher gesagten Ekasilicium überein.

Das **Germanium** (Ge=72) bildet eine grauweisse, krystallinische, metallglänzende, an der Luft haltbare Masse oder ein dunkelgraues, an feuchter Luft lebhaft erglimmendes Pulver; es ist unlöslich in Salzsäure, löslich in Königswasser und wird durch Salpetersäure zu einem weissen Oxyd oxydirt. Es liefert zwei Reihen von Verbindungen, die sich vom Gemaniumoxydul GeO, resp. vom Gemaniumoxyd GeO_2 ableiten — analog den Stanno- und Stanni-Verbindungen. — In Bezug auf seine Halogenverbindungen zeigt es Aehnlichkeit mit Silicium; so liefert es z. B. eine dem Chloroform (CCl_3H) und Siliciumchloroform $SiCl_3H$ analoge Verbindung Germaniumchloroform $GeCl_3H$, welche durch Ueberleiten von Salzsäure über metallisches Germanium nicht in völlig reinem Zustande entsteht; durch Wasser wird die Verbindung unter Abscheidung von Germaniumoxychlorid zerlegt. — Ferner gibt das Germanium ein Fluorid GeF_4, das analog dem SiF_4 mit Metallfluoriden sich additionell vereinigt; die so entstehenden Verbindungen werden durch Wasser zersetzt

unter Abscheidung von Germaniumflussäure GeF_6H_2, dem völligen Analogon der Kieselflussäure SiF_6H_2.

Zum Nachweis dient für Oxydsalze Schwefelammon, das eine weisse Fällung von Germaniumsulfid Ge_2S (in Wasser nicht unerheblich löslich) hervorbringt, für Oxydulsalze Kali- oder Natronlauge, die einen gelben Niederschlag von Germaniumhydroxydul $Ge(OH)_2$ erzeugen.

In ähnlicher Weise, wie sich an die Gruppe P, As, Sb die mehr metallischen Elemente Vanadin, Niob und Tantal anschliessen, zeigen mit der Gruppe Si, Ge, Sn die Elemente Titan, Zirkon und Thorium gewisse Analogien. — In ihrem Verhalten im allgemeinen dem Zinn ziemlich ähnlich, haben sie doch einen ausgeprägter basischen Charakter, als letzteres; sie sind 4werthig und bilden nur Verbindungen der Formel MeX_4; Verbindungen MeX_2, wie sie den Stanno-Verbindungen entsprechen, sind bis jetzt nur beim Titan beschrieben worden. Die Hydroxyde $Me(OH)_4$ und MeO_3H_2 bilden mit Säuren ziemlich beständige Salze; ihre Basicität wächst mit den Atomgewichten; dementsprechend nimmt die Fähigkeit dieser Hydroxyde, Wasserstoff gegen Metalle auszutauschen, d. h. als Säure zu fungiren allmälig ab; am beständigsten sind die Titanate, deren sich einige, wie Calcium-, Magnesium-, Eisen-Titanat in der Natur als Mineralien finden. Schwer darstellbar und leicht zersetzlich sind die Zirkonate, während Metallverbindungen des Thoriumhydroxydes überhanpt nicht mehr existenzfähig sind.

Das **Titan**, Ti=48, kommt in der Natur vor als TiO_2 (Rutil, Anatas, Brookit), $CaTiO_3$ (Perowskit), $FeTiO_3$ (Titaneisen) etc. „Cyantitan“ $Ti_5C_5N_4$ kommt in kupferrothen Würfeln in den Hochofenschlacken vor. — Das elementare Titan ist ein graues, metallisches Pulver, das beim Erhitzen an der Luft oxydirt, Wasser beim Kochen zersetzt und in HCl und SO_4H_2 unter Wasserstoffentwickelung löslich ist. — Beim Verbrennen liefert es Titandioxyd TiO_2, das sich auch beim Glühen von Titanhydroxyd $Ti(OH)_4$ als weisses, amorphes, in Wasser und Säuren unlösliches Pulver bildet. — Das Titanchlorid $TiCl_4$, entsteht analog dem Siliciumchlorid durch Ueberleiten von Chlorgas über ein Gemisch aus Titandioxyd und Kohle, als farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, die durch Ueberschuss an Wasser, analog dem Zinntetrachlorid zersetzt wird. — Auch die dem Zinnchlorür analoge Verbindung $TiCl_2$ (Titandichlorid), wie die entsprechende Sauerstoffverbindung TiO (Titanoxydul) sind als braune bis schwarze Substanzen dargestellt worden.

Das Titanhydroxyd $Ti(OH)_4$ liefert mit starken Säuren (wie Schwefelsäure) Salze, in denen das Titan als basisches Element auftritt; andererseits gibt es mit Aetzalkalien Verbindungen, in denen das Titan als säurebildendes Element fungirt, daher auch der Name Titansäure für das Titanhydroxyd. — Aehnlich der Kieselsäure und dem Zinnhydroxyd bildet auch die Titansäure durch Austritt von Wasser aus mehreren Molekülen der Verbindung sogenannte Titanpolysäuren.

Ausser als zwei- und vierwerthiges Element scheint das Titan auch noch dreiwerthig aufzutreten; wenigstens erhält man durch Glühen von TiO_2 im Wasserstoffstrom ein Titansesquioxyd Ti_2O_3; auch eine Verbindung $TiCl_3$ wurde beschrieben.

Zum Nachweis von Titan benutzt man die Einwirkung von metallischem Zink auf saure Titan-Lösungen; es scheidet sich elementares Titan aus, das zuerst in der Flüssigkeit blau-violett gelöst bleibt, bei längerer Einwirkung von Zink jedoch als violettes Pulver niederfällt. — Titan-Verbindungen in der Phosphorsalzperle in der innern Flamme erhitzt, ertheilen derselben eine nach dem Erkalten violette, bei Anwesenheit von Eisen blutrothe Färbung.

Zirkon, Zr=90·4 (Meyer und Seubert), kommt in der Natur hauptsächlich als Silicat (Hyazinth, Eudiolith etc.) vor. Je nach der Darstellung bildet es antimon- oder graphitartige Krystalle oder ein amorphes Pulver. Es verbindet sich direct mit den Halogenen, verbrennt beim Entzünden an der Luft zu Zirkondioxyd ZrO_2, und wird von Flussäure unter Bildung von Zirkonfluorid ZrF_4 gelöst; letzteres verbindet sich mit Metallfluoriden zu Verbindungen der Form ZrF_6Me_2, die sich von einer der Kieselflussäure SiF_6H_2 analogen, im freien Zustande nicht bekannten Zirkonflussäure ableiten. — Zirkondioxyd ZrO_2 bildet je nach der Darstellung Krystalle oder ein weisses, unschmelzbares Pulver; in der Flamme erhitzt, leuchtet es mit intensivem Lichte und gibt ein continuirliches Spectrum. In Form der Zirkonstifte findet es Anwendung zu Beleuchtungszwecken, sowie mit den Oxyden seltener Erden zusammengeglüht als Glühkörper für Gasflammen (Auer v. Welsbach). — Die Verbindung $Zr(OH)_4$, die der Orthokieselsäure entsprechen würde, ist nicht bekannt; dagegen das Metahydrat ZrO_3H_2, sowie der Polykieselsäure entsprechende Polyzirkonsäuren, und Salze derselben. Solche Verbindungen entstehen beim Schmelzen von ZrO_2 mit Aetzalkalien oder Alkalicarbonaten; sie sind z. Th. selbst durch Wasser schon zersetzlich. Beständiger sind die Verbindungen des Zirkons mit Säuren, deren eine,

das Zirkonsilicat das wichtigste natürliche Zirkonmineral bildet. Ein Zirkonoxydul ZrO oder demselben entsprechende Verbindungen sind bis jetzt nicht bekannt.

Nachweis von Zirkon in seinen Verbindungen. Durch Aetzalkalien und Ammoniak wird weisses Zirkonhydroxyd gefällt, das im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht löslich ist; Oxalsäure fällt weisses Oxalat. Curcumapapier wird durch $ZrCl_4$ bei längerer Berührung braun gefärbt.

Thorium, Th=232, findet sich hauptsächlich im Thorit und Orangit. Aus seinem Doppelchlorid mit Kalium $ThCl_6K_2$ durch metallisches Natrium abgeschieden, bildet es ein weissgraues, mikrokrystallinisches Pulver vom spec. Gew. = 11, leicht in NO_3H, schwer in HCl löslich; an der Luft verbrennt es zu Thordioxyd ThO_2. Dieses sowohl, wie das ihm entsprechende Hydrat $Th(OH)_4$, Thorhydroxyd, bilden mit Alkalien keine Salze, dagegen lösen sie sich in Schwefelsäure zu Thorsulfat $Th(SO_4)_2$, das mit 9 H_2O krystallisirt. — Thorchlorid $ThCl_4$ entsteht bei der Lösung von Thorium in Salzsäure, oder (analog dem Siliciumchlorid) durch Einwirkung von Chlorgas auf ein erhitztes Gemenge von ThO_2 mit Kohle. — In neuerer Zeit finden die Thorium-Verbindungen bei der Herstellung Auer'scher Glühkörper ausgedehnte Anwendung.

Nachweis: Thorsalze geben mit NH_3 eine weisse Fällung von Thorhydroxyd; SH_2 erzeugt keine Fällung.

A. KWISDA.

Anhang.

Chemische Apparate und Geräthschaften.

Zusammengestellt

von

A. Brestowski.

Zu den chemischen Arbeiten sind die mannigfaltigsten Apparate und Geräthschaften erforderlich, in deren Herstellung die Industrie und Technik in den letzten Jahrzehnten so bedeutende Fortschritte gemacht hat, dass ein Chemiker vom Ende des vorigen oder auch nur vom Anfang des gegenwärtigen Jahrhunderts die überwiegende Mehrzahl derselben gar nicht einmal begreifen könnte. Die Unzahl von Apparaten und Werkzeugen aller Art, oft von abenteuerlichster Form und dem Uneingeweihten fast unsinnig erscheinender Construction zu classificiren und entsprechend zu beschreiben wäre, meines Erachtens, eine dankbare Aufgabe, ja bei der jetzt schon übergrossen Menge fast eine Nothwendigkeit. Selbstverständlich macht die folgende Zusammenstellung auch nicht im entferntesten Anspruch darauf, diese Lücke auszufüllen. Es sollen hier lediglich die wichtigsten Apparate und Geräthschaften, die bei chemischen Arbeiten auf Schritt und Tritt benöthigt werden, eine kurze Beschreibung finden, gewissermaassen als Ergänzung des vorangegangenen Theiles, in welchem in den einzelnen Artikeln öfters von solchen Apparaten und Instrumenten die Rede ist.

Die hauptsächlichsten Materialien, aus welchen diese Apparate und Geräthschaften erzeugt werden, sind Glas, Porzellan und Platin, ferner Messing, Eisen, Kupfer und sonstige Metalle, sowie Legirungen der verschiedensten Art. Sehr nothwendige Materialien sind ferner Kork und Kautschuk, welche zur Verbindung und zum Verschlusse der Apparate und Gefässe unentbehrlich sind.

Die Durchsichtigkeit des Glases macht dasselbe hauptsächlich für solche Gefässe geeignet, bei denen man die Veränderungen der darin enthaltenen Stoffe beobachten will. Die Hauptrolle spielen hier Eprouvetten, Kolben und Bechergläser, Röhren in jeder Gestalt etc. Die leichte Gestaltbarkeit des Glases erlaubt die Herstellung von Apparaten in allen erdenklichen Formen und speciell in den letzten Jahren ist die Glasbläserei für chemische Zwecke ein eigener Industriezweig geworden. Fortwährend werden neue und complicirte Glasapparate ersonnen, z. B. die verschiedenen Kaliapparate, vom einfachsten Liebig's bis zum Geisler'schen und Winkler'schen, der Soxhlet'sche Fettextractionsapparat, die Apparate zur Gasanalyse u. a. m.

Für manche chemische Zwecke ist die Zusammensetzung des Glases von Wichtigkeit, da dasselbe durchaus nicht so indifferenter Natur ist, als man gewöhnlich annimmt. In der That, vermögen viele Körper mehr oder weniger

die Bestandtheile des Glases aufzulösen, wodurch die exacte chemische Arbeit unter Umständen empfindliche Störungen erleiden kann. So werden beispielsweise die Reagentien, welche doch, um ihren Zweck richtig zu erfüllen, von absoluter Reinheit sein müssen, durch längeres Aufbewahren in Standgefässen in erheblichem Maasse verunreinigt. Verschiedene Glassorten sind arsenhältig gefunden worden, viele enthalten Blei. Es liegt auf der Hand, dass diese Umstände berücksicht werden müssen, da sie sonst zur Quelle unliebsamer Fehler werden können.

Apparate und Gefässe aus Glas, welche starken Hitzegraden ausgesetzt werden, müssen aus schwer schmelzbarem Glase hergestellt werden, für andere Zwecke hingegen ist wieder leicht schmelzbares Glas erforderlich. Künstlich gehärtetes Glas oder elastisches Glas findet ebenfalls für bestimmte Zwecke Anwendung, kurz, die Verschiedenheit der Benützung bedingt eine grosse Verschiedenartigkeit des Materials.

Bei Apparaten, wo es weniger auf die Durchsichtigkeit als auf höhere Widerstandsfähigkeit gegen hohe Temperaturen ankommt, wird Porzellan verwendet. Man erzeugt daraus Schmelztiegel, verschiedenartige Schalen, Trichter u. dergl. Zur Aufbewahrung flüssiger Substanzen u. dergl. eignet sich das Porzellan im Allgemeinen weniger als Glas.

Wo eine ziemlich weitgehende Unangreifbarkeit des Materials erforderlich ist, benützt man Geräthschaften aus Platin (z. B. Drähte, Bleche, Tiegel, Retorten, Spatel etc.), welches für diese Zwecke unentbehrlich ist. Doch ist auch das Platin z. B. gegen die Einwirkung schmelzender Alkalien nicht absolut widerstandsfähig.

Von anderen Metallen dienen noch hauptsächlich Silber, Gold, Kupfer und Aluminium zur Herstellung chemischer Geräthschaften. Gold- und Silbergefässe gelten auch als ziemlich unangreifbar, sind es aber noch weniger als Platin. In neuerer Zeit hat man für manche Zwecke an Stelle der kostspieligen Platingeräthe solche aus Nickel eingeführt. Das Nickel erweist sich in der That gegen eine Reihe von Agentien widerstandsfähig genug, ist aber nicht im Stande das Platin überall zu ersetzen. Für manche Zwecke z. B. Ringe, Klammern, dann auch für grössere Apparate, wie z. B. Luftkammern, ist auch reines Aluminium (oder Aluminiumbronze) ganz geeignet, da es leicht zu reinigen ist, blank bleibt, sehr luftbeständig ist und von Schwefelwasserstoff nicht angegriffen wird, wozu noch sein geringes specifisches Gewicht und sein gutes Leitungsvermögen für Wärme kommt.

Die in den chemischen Laboratorien verwendeten Apparate sind sehr verschiedener Natur. Man unterscheidet optische Instrumente (Polarisationsapparate, Refractometer, Colorimeter, Mikroskope), physikalische Apparate (vor allem die Waage, das wichtigste Instrument des modernen Chemikers, Luftpumpen, Thermometer, Apparate zur Bestimmung des specifischen Gewichtes), elektrische und magnetische Apparate, sowie die unzähligen Apparate und Geräthschaften für rein chemische Operationen. In dieser kurzen Zusammenstellung kann natürlich nicht auf alle diese Apparate und Instrumente eingegangen werden, zumal einzelne derselben bereits an anderen Stellen dieses Sammelwerkes angeführt worden sind. Insbesondere werden hier die optischen und physikalischen Apparate grösstentheils nicht einbezogen, da dies zu weit führen würde und der Zweck dieser Zusammenstellung hauptsächlich der ist, die gewöhnlichen chemischen Geräthschaften kurz anzuführen.

Abdampfvorrichtungen. Zum Abdampfen von Flüssigkeiten bedient man sich bei den chemischen Arbeiten verschiedenartiger Gefässe und Vorrichtungen, die je nach ihrem speciellen Zwecke verschiedenartig coustruirt sind. Die einfachsten Abdampfgeräthe sind die A b d a m p f s c h a l e n, flache, nicht zu dicke Gefässe aus glasirtem Porzellan oder Steingut, mit rundlichem Boden, um die Wärme rasch der darin abzudampfenden Flüssigkeit mitzutheilen.

Diese Schalen haben einen tiefen Ausguss, damit die Flüssigkeit an der äusseren Wand der Schale nicht herabläuft. — Die Abdampftrichter dienen zum schnelleren Abdampfen von Flüssigkeiten (andererseits auch um schädliche Dämpfe abzuführen). Es sind Glastrichter, die mittelst eines Retortenhalters mit dem Stiel nach oben über eine Abdampfschale aufgesetzt werden. Der Trichter wirkt hier als Schornstein und sorgt für den Zuzug frischer Luft, wodurch das Abdampfen erleichtert wird.

Zum Abdampfen von Flüssigkeiten benützt man ferner die Destillationsapparate (s. d.), sowie die Vacuumapparate (s. d.). Zum Abdampfen im Grossen bedient man sich eigens construirter Pfannen und Kessel, die eine grosse Oberfläche bieten, verbindet dieselben mit einen Rührapparat und sorgt durch geeignete Vorrichtungen für raschere Abfuhr der Dämpfe.

Absorptionsapparate. Mit Hilfe dieser Apparate sollen Flüssigkeiten zum Absorbiren von Gasen gebracht, beziehungsweise mit Gasen gesättigt werden.

Absorptionsbirne v. WILL-VARRENTRAPP wird bei der Elementaranalyse zur Bestimmung des Stickstoffes benützt.

Absorptionsröhren, Glasröhren von etwa 60 cm^3 Fassungsraum, die an der Mündung mit einem kleinen Schnabel versehen sind. Sie dienen nebst den Eudiometern (s. d.) zum Messen der Gase.

Absorptionszelle, ein in der Harnanalyse (Spectrophotometrie) angewendeter Apparat, besteht zumeist aus einem einfachen Glastrog mit planparallelen Wänden, die zur Hälfte mit Flüssigkeit gefüllt und vor den Spectralspalt gestellt werden, um die Art und Menge des Harnfarbstoffes zu ermitteln.

Acetometer ist ein Apparat zur raschen Bestimmung des Essigsäuregehaltes im Essig. Besteht aus einer 30 *cm* langen, 1 *cm* weiten Glasröhre, welche mehrere Marken trägt und wird bis zur untersten mit Lackmuslösung, bis zur zweiten Marke mit Essig beschickt. Die weiteren Grade geben direct den Gehalt in Procenten an. Man ermittelt denselben, indem man unter Umschütteln Natronlauge, Potaschelösung oder Ammoniak solange zusetzt, bis die rothe Färbung in Blau übergeht.

Aeolipile, ein kleiner, von Messing hergestellter Apparat, der zum Theil mit Alkohol gefüllt ist, und durch eine Spiritusflamme erhitzt wird. Die Alkoholdämpfe entweichen durch eine enge Glasröhre, welche in die Heizflamme führt und dort eine Stichflamme von starker Hitze erzeugen. Wird zum Löthen und zu chem. Arbeiten benützt.

Aetherprobircylinder. Dient zur Prüfung des Verhaltens von Aether und Essigäther zu Wasser und besteht aus einem durch Theilstriche in zwei gleiche Volumen getheilten Cylinder, deren oberes in zehn gleiche Theile getheilt ist, wobei die Grenzlinie beider Volumen mit 0 bezeichnet ist, während der Theilstrich 10 die obere Begrenzung des Volums angibt. Bei der Aetherprüfung füllt man nun die untere Hälfte genau bis zur Grenzlinie 0 mit Wasser, füllt den zweiten Theil bis zum Theilstriche 10 mit dem zu prüfenden Aether nach, verkorkt und schüttelt tüchtig um. Je nachdem nun nach vollzogener Scheidung der Stand des Wassers oder die Trennungslinie um 1 oder 2 Theilstriche höher rückt, hat das Volum des Wassers um 10, bezw. 20% zugenommen. Reiner Aether wird vom Wasser nur bis zu 10% des eigenen Volums aufgenommen, alkoholhältiger dagegen in grösserer Menge.

Aleurometer, Aleuroskop, ein von BOLAND angegebener, von SELLNICK verbesserter Apparat zur empirischen Bestimmung des Aleurons im Weizenmehl. Besteht aus einem Cylinder mit leicht verschiebbarem Kolben. Aus dem zu prüfenden Mehle wird die Stärke durch Auswaschen entfernt, und der feuchte Kleber in den Apparat gebracht. Das Aleurometer wird nun auf 150° erhitzt, wobei sich der Kleber umsomehr ausdehnt, je zäher er ist. Eine Scala zeigt diese Ausdehnung an.

Aetherschälchen sind flache Glasgefässe mit senkrechten Wänden, welche auf dem Boden eine hervorragende Leiste besitzen und zum Verdunsten von Aether und anderen leicht flüchtigen Körpern aus Gemischen (z. B. mit Fett) dienen.

Alkoholometer ist ein Araeometer, welches die directe Ablesung des Procentgehaltes des Alkohols gestattet, wobei jedoch der zu untersuchende Alkohol eine bestimmte Temperatur, auf welche das Alkoholometer geaicht ist, haben muss. Die gebräuchlichsten Alkoholometer sind jene von Tralles, Richter, Baumé, Gay-Lussac und Cartier.

Aräometer, Instrumente zur Ermittlung des specifischen Gewichtes von Flüssigkeiten. Man unterscheidet davon hauptsächlich 3 Formen: Das Scalenaräometer, die hydrostatische Waage und das Pyknometer. Das Scalenaräometer oder eigentliche Aräometer besteht aus einem meist cylindrischen Hohlkörper aus Glas mit einer Spindel am oberen Theile, an welcher die Scala angebracht ist; der untere Theil läuft in eine Kugel aus, die mit Schrot oder Aehnlichem beschwert ist. Feinere Instrumente sind auch mit einem Thermometer versehen. Das Aräometer taucht umso tiefer in eine Flüssigkeit ein, je kleiner das specifische Gewicht derselben ist und umgekehrt. Das Instrument und seine Anwendung darf wohl als bekannt vorausgesetzt werden. Für verschiedene Zwecke wurden verschiedene Arten von Aräometer construirt, so ausser dem gewöhnlichen Scalenaräometer von Gay-Lussac (Volumeter), das Alkoholometer (s. d.), verschiedene Urometer etc. — Das Gewichtsaräometer von Nicholson und Mohr dient zur Bestimmung des specifischen Gewichtes fester Körper.

Atmometer, ein Apparat zur Messung der Verdunstungsgeschwindigkeit des Wassers an freier Luft innerhalb einer besimmten Zeit. Aus derselben kann man einen Rückschluss auf den Feuchtigkeitsgehalt der Luft ziehen. Er besteht aus einer an einem Ende geschlossenen graduirten Glasröhre, welche mit Wasser gefüllt wird. Die Oeffnung bedeckt man mit einem Stück eines besonderen Papieres, das durch eine Klammer angedrückt wird, und der Apparat wird umgekehrt. In dem Maasse, als das Wasser an der unteren Fläche des Papieres verdunstet, sinkt die Wassersäule in der Röhre (A. von Piche).

Autoclaven sind Apparate, in welchen Flüssigkeiten oder feste Körper, sowie Gemische beider unter Druck erhitzt werden können, z. B. in der einfachsten Form eine geschlossene Glasröhre oder ein Papin'scher Topf. Je nach dem Zwecke, dem sie dienen und dem Athmosphärendrucke, den sie aushalten sollen, sind verschiedene Constructionen in Gebrauch.

Bad nennt man im chemischen Laboratorium eine Vorrichtung, um Substanzen möglichst gleichmässig zu erhitzen. Bei directem Erhitzen von Gefässen treten nämlich immer bedeutende Temperaturschwankungen ein, die vermieden werden können, wenn man das Gefäss in ein mit einem festen oder flüssigen Medium oder auch mit Luft gefülltes Behältnis einführt und dieses erhitzt. Wenn es mehr auf den Schutz des Gefässes als auf die Erzielung einer bestimmten Temperatur ankommt, wendet man feste Bäder an. Solche sind das Sandbad, ein mit Sand gefüllter eiserner Kessel (Capelle), der im Kleinen durch eine Schale von Eisenblech ersetzt wird; das Aschenbad, welches statt des Sandbades besonders für Glasgefässe verwendet wird, da dieselben durch die im Sand enthaltenen scharfkantigen Körner leiden; das Asbestbad und das Magnesiabad (ein mit gebrannter Magnesia gefüllter Tiegel). Um Gegenstände längere Zeit bei bestimmter Temperatur zu erhitzen, bedient man sich der flüssigen Bäder und der Luftbäder.

Flüssige Bäder werden von Flüssigkeiten mit bestimmtem Siedepunkt gespeist, in welche man den zu erhitzenden Gegenstand direct einbringt oder ihn nur von den Dämpfen umspülen lässt.

Das Wasserbad (*Balneum Mariae*) ist ein Wasserkessel, der durch (concentrische) Ringe aus Metall oder Porzellan zum (Einsetzen der Gefässe) verschlossen wird. Um zu verhindern, dass nach Verdampfen der ganzen Wasserfüllung eine zu hohe Temperatur erreicht würde, verwendet man Wasserbäder mit constantem Niveau (FRESENIUS) oder Vorrichtungen, durch welche die erhitzende Flamme beim Ausbrennen des Wasserbades verlöscht wird (REUSS).

Dampfbad. Statt des Wasserbades verwendet man auch Bäder, die mit gespanntem Wasserdampf geheizt werden. Am vortheilhaftesten verwendet man einen kupfernen, innen verzinnten Topf, der durch einen Siebboden in zwei Theile getheilt ist. Auf den Siebboden wird der zu erhitzende Gegenstand (Kolben, Schale etc.) gestellt; unterhalb befindet sich ein Schlangenrohr, durch welches der Wasserdampf geleitet wird.

Höhere Temperaturen erzielt man durch gesättigte Salzlösungen von bestimmtem Siedepunkte, ferner durch Oelbäder (bis 300° C.), Paraffinbäder (bis 370°) und Metallbäder aus leicht flüssigen Legirungen (nach WOOD, ROSE, d'ARCET).

Luftbäder werden besonders zum Trocknen von Substanzen bei bestimmten Temperaturen verwendet und bestehen aus verschlossenen Metallgefässen, die entweder unter Anwendung eines Thermometers direct erhitzt werden oder aber doppelwandig sind und durch Flüssigkeiten von bestimmtem Siedepunkte geheizt werden.

Baroskop. Ein von ESBACH angegebener Apparat für die Analyse von Gasen, welcher angibt, welches Volumen das aufgesammelte Gas in trockenem Zustande bei normalem Druck und normaler Temperatur ausmacht. Von KREUSLER (Ber. ch. Ges. 17, 29), LUNGE (Pflüg. Arch. 37, 49), WINKLER (Ber. 18, 1533) modificirt und beschrieben.

Bechergläser sind cylindrische, becherartig geformte Gläser aus dünnem Glase, welche zu chemischen Operationen gebraucht werden. Die sog. „Glasbecher“ oder „Becher,“ welche ein Erhitzen nicht vertragen, sind aus dickerem Glase angefertigt und werden für maassanalytische Operationen benützt, während die eigentlichen Bechergläser auch zu Kochoperationen verwendet und, ohne zu zerspringen, directem Feuer ausgesetzt werden können.

Berthollimeter heisst ein Apparat zur Bestimmung der Stärke von Chlorkalk durch titrirte Indigolösung in einem graduirten Rohre.

Berzeliuslampe, eine von BERZELIUS construirte Spirituslampe für Laboratoriumszwecke. Sie gestattet eine beträchtliche Hitzeentwicklung durch Anwendung eines hohlen runden Dochtes und eines cylindrischen Zugrohres aus Blech, wodurch ein doppelter Luftzug ermöglicht wird. Gegenwärtig ist die Berzeliuslampe durch den BUNSEN'schen Gasbrenner fast vollständig verdrängt.

Beutelvorrichtung nennt man im Laboratorium einen kleinen Apparat, der dazu dient, ein möglichst feines Pulver von zu analysirenden Substanzen zu erhalten, und in folgender Weise zusammengestellt wird. Ueber ein cylindrisches Pulverglas bindet man ziemlich straff einen reinen, engmaschigen Leinenfleck und drückt mit dem Finger eine Vertiefung ein, in welche man die in der Achatreibschale möglichst fein gepulverte Substanz bringt. Darüber bindet man reines Papier und trachtet nun durch Schütteln und Klopfen möglichst viel von dem Pulver durch die Leinwand in das Gefäss zu beuteln.

Bürette nennt man eine graduirte Glasröhre, welche dazu dient, von einer darin enthaltenen Flüssigkeit bestimmte Mengen zu messen und ausfliessen zu lassen. Büretten werden verwendet hauptsächlich in der Maassanalyse (zum Titriren), dann auch um Flüssigkeiten in kleinen Mengen abzumessen. Das Ablesen der Bürette erfordert einige Uebung; besonders ist anzuempfehlen, nach dem Abfliessenlassen einige Minuten mit dem Ablesen zu warten, bis

die an den Wänden haften gebliebenen Flüssigkeitstheilchen sich wieder mit der Flüssigkeits-Säule vereinigt haben, da hierdurch der Stand oft wesentlich verändert wird. Von den verschiedenen Arten von Büretten sind hervorzuheben: Die GAY-LUSSAC'sche Bürette, die älteste Form, besteht aus einem graduirten Glasrohre, welches mit einem anderen ganz engen und ganz nahe angebogenen Rohre communicirt, aus dem die Flüssigkeit entweder ausgegossen oder herausgeblasen werden kann, indem man in das weitere Rohr einen durchbohrten Stopfen mit einem Glasrohr einsetzt. GEISLER hat eine Modification dieser Bürette construirt, bei welcher das Ausflussrohr in dem graduirten Rohre angebracht ist. Die MOHR'sche Quetschhahnbürette ist eine graduirte Röhre, welche durch einen Kautschukschlauch mit einer Ausflussspitze verbunden ist. Durch einen Quetschhahn, welcher den Schlauch comprimirt, kann man den Abfluss reguliren. Für Flüssigkeiten, die Kautschuk angreifen, verwendet man Glashahnbüretten. GEISLER hat ausserdem sogenannte Tropfbüretten mit eingeschliffenem Glasstab construirt. Bei den Blasebüretten ist das Steigrohr in der Bürette selbst enthalten und wird durch einen doppelt durchbohrten Stöpsel eingepasst; durch die zweite Bohrung geht ein winkelig gebogenes Glasröhrchen, an welchem, ähnlich wie bei den Spritzflaschen, geblasen wird. — Die englichen oder BINK'schen Büretten haben kein Ausflussrohr, sondern eine nach einer Seite umgebogenen Ausflussspitze, während an der entgegengesetzten Seite ein kurzes Einfüllrohr angebracht ist; während des Gebrauches muss die Einfüllröhre mit dem Daumen verschlossen gehalten werden.

Bunsenbrenner. Der Bunsenbrenner, der im Laboratorium zum Erhitzen und Glühen verwendet wird, beruht auf dem Principe, dass man durch Luftzufuhr in eine Flamme eine schwach leuchtende, aber sehr heisse Flamme erhält, da der Kohlenstoff durch die Luftzufuhr vollständig verbrannt wird. Bei dem Bunsenbrenner tritt das Gas durch eine feine Oeffnung aus und mischt sich in einer aufgesetzten Röhre mit Luft, die durch eine mit verschliessbaren Oeffnungen versehene Kapsel einströmt. Schliesst man die Oeffnungen, so wird der Luftzutritt eingestellt, die Flamme wird sofort leuchtend. Der Bunsenbrenner spielt im Laboratorium eine sehr wichtige Rolle; er dient nicht blos zum Erhitzen, sondern ersetzt auch in den meisten Fällen das Löthrohr.

Capillarimeter heisst ein von TRAUBE construirter Apparat zur Bestimmung des Fuselölgehaltes im Branntwein. Der Apparat beruht auf dem Grundsatze, dass die capillare Steighöhe wässeriger Lösungen organischer Stoffe abnimmt mit dem wachsenden Moleculargewicht des gelösten Körpers; daher erniedrigt der Gehalt von Fuselöl im Branntwein die Steighöhe. Man bestimmt zuerst das specifische Gewicht des Branntweines und verdünnt dann auf 20 Volumprocente, mit welcher Lösung man die Bestimmung ausführt. Die Einrichtung des Apparates ist folgende: Eine genau calibrirte dünnwandige Capillare ($r = 0{\cdot}188$ *mm*) ist durch Schrauben an einer sehr fein ausgeführten Milchglasscala (mit $^1/_2$ *mm* Theilung) befestigt und ragt an beiden Enden über dieselbe hinaus. Die Scala ist an ihrem unteren Ende kreisförmig ausgeschnitten und endigt daher bei ihrem Nullpunkte in zwei Spitzen, durch welche ein genaues Einstellen auf die Flüssigkeitsoberfläche ermöglicht wird. Man bestimmt zuerst die capillare Steighöhe eines seinem Gehalte nach bekannten Branntweines, hernach diejenige des zu prüfenden und erhält daraus den Fuselölgehalt.

Capillar-Pyknometer ist ein zur Bestimmung des specifischen Gewichtes des Blutes nach SCHMALTZ dienendes Pyknometer. Es besteht aus einer circa 12 *cm* langen, dünnwandigen Glasröhre, welche zu einer Capillare ausgezogen ist, jedoch so, dass die Capillare an den beiden offenen Enden feiner ist als in der Mitte, damit das eingesogene Blut leicht in der Röhre bleibt. Die

Bestimmung des specifischen Gewichtes erfolgt wie mit jedem anderen Pyknometer, nur bedarf es einer äusserst empfindlichen Waage dazu. In die Fingerkuppe wird ein Einstich gemacht und das eine Ende der Capillare in den Blutstropfen gesenkt, während man am anderen saugt, jedoch so, dass keine Luftblasen in das Röhrchen gelangen.

Centrifugen. Zu chemischen Arbeiten werden gegenwärtig verschiedenartige Centrifugalmaschinen benützt um Flüssigkeiten von festen Körpern zu trennen. — Ein kleiner, auf dem Principe der Centrifuge beruhender Apparat ist der Sedimentator von Stenbeck für die Untersuchung von Harn, Sputum, pathologischen Flüssigkeiten etc. Durch den Apparat wird bei sedimentarmen Flüssigkeiten (auch bei spärlich vorhandenen Bacillen) das Sediment rasch gesammelt.

Colatorium ist eine Vorrichtung, welche zum Coliren, Durchseihen dient. Das Colatorium richtet sich nach der zu seihenden Flüssigkeit und besteht demgemäss aus ungebleichter und ungestärkter Leinwand (bei wässerigen und geistigen Flüssigkeiten), aus Flanell (bei Zuckersäften), Mousselin oder Werg (bei Fetten) u. dergl. Das Colatorium muss an seinen Rändern derart befestigt werden, dass nur sein mittlerer Theil in das untenstehende, zum Auffangen der Flüssigkeit bestimmte Gefäss sackförmig hineinreicht, ein Hinabrutschen des Colatoriums aber unmöglich wird (sogenannte Spitzbeutel). Zu diesem Behufe wird das Colatorium entweder mittelst Bindfaden um den äusseren Rand des Gefässes befestigt, oder es wird durch einen Tenakel (einen vierseitigen Rahmen, der in den vier Ecken Nägel zum Durchstechen des Colatoriums besitzt, oder einen Doppelrahmen, dessen Innentheil das Colatorium gegen den Aussentheil presst) zurückgehalten. Werg wird auf einen erwärmten Blechseiher ausgebreitet und leistet beim Seihen von Fetten, u. dergl., sofern es sich nur um gröbere Theile handelt, gute Dienste.

Colorimeter, Apparate zur vergleichenden Untersuchung der Intensität von Farbenreactionen bezw. des Farbstoffgehaltes gefärbten Flüssigkeiten für analytische Zwecke (Colorimetrie). Es sind Glasgefässe mit senkrechten Wandungen und dreieckigem Durchschnitt, mit Markirung; ferner Glasröhren mit verschieden starken Wandungen aus entsprechend gefärbtem Glase etc.

Cremometer (Rahmmesser) von Chevalier ist ein Apparat zur Bestimmung des Rahmgehaltes der Milch. Es ist ein nur im oberen Theile graduirter Cylinder, der bis zum Nullpunkte 100 cm^3 fasst. Man füllt bis zum Nullpunkte mit Milch, lässt 24 Stunden stehen und liest an der Theilung die gebildete Menge Rahm ab.

Dampfapparate werden im Laboratorium verwendet zum Abdampfen, Destilliren und Heizen von Trockenschränken; sie sind gewöhnlich in der Weise construirt, dass von einem Dampfkessel aus der Dampf zu den Apparaten geleitet werden kann, die man mit Dampf zu heizen wünscht.

Dampftopf ist ein Metallgefäss mit aufschraubbarem Deckel und Sicherheitsventil, welches zum Erhitzen von Flüssigkeiten über ihren Siedepunkt dient.

Decantirtöpfe dienen zum Trennen einer über einem Niederschlage stehenden Flüssigkeit von demselben. Sie sind aus Thon oder Steingut gefertigt und haben in verschiedenen Höhen Oeffnungen mit Hähnen, welch' letztere allmählig, von oben angefangen, geöffnet werden, so dass die Flüssigkeit abfliesst.

Decolorimeter, Apparat von Payen um die entfärbende Kraft von Kohle zu prüfen, beruht darauf, dass eine dickere Schicht einer weniger gefärbten Flüssigkeit bei durchfallendem Licht ebenso stark gefärbt erscheint, als eine dünnere Schicht einer stärker gefärbten Flüssigkeit.

Depressimeter sind Apparate zur Bestimmung des Moleculargewichtes aus der Erniedrigung des Gefrierpunktes eines Lösungsmittels nach Raoult und Beckmann und Eykmann.

Destillationsapparate. Je nach den Zwecken, welcher die Destillation dienen soll, gibt es verschiedenartige Destillationsapparate. Im Wesentlichen bestehen sie aber alle aus 3 Haupttheilen: dem Destillationsgefäss, der Kühlvorrichtung und der Vorlage (Recipient).

In dem Destillationsgefäss wird die Flüssigkeit erhitzt und verdampft; man verwendet hiezu Gefässe von Glas, Porzellan oder auch von Metall in Gestalt von Retorten und Kolben. Grössere Destillationsgefässe, meist aus Kupfer, Blei oder Eisen gefertigt, wo die Dämpfe durch den Hut oder Helm in die Kühlvorrichtung getrieben werden, nennt man Destillirblasen.

Kühlvorrichtung. Die Kühlung erfolgt entweder durch Luft, besonders bei hochsiedenden Flüssigkeiten oder durch Wasser, eventuell Eiswasser, und zwar lässt man die Vorlage von Wasser bespülen, indem man Wasser darauf fliessen lässt, das durch einen darunter angebrachten Trichter wieder abfliesst, oder man verwendet eigene Kühlgefässe. Am gebräuchlichsten ist der LIEBIG'sche Kühler. Derselbe besteht aus einem engen Glasrohr, welches durch Kautschukschläuche oder Kork-, respective Gummistopfen in einem Mantel aus Glas oder Blech eingesetzt ist, durch welchen ein continuirlicher Wasserstrom geleitet werden kann. Das eine Ende des Glasrohres ist unter einem spitzen Winkel abgebogen und führt durch einen Stopfen in das Destillationsgefäss. Es empfiehlt sich das Destillationsrohr an beiden Enden schräg abzuschneiden, damit sich die einzelnen Tropfen nicht zu grösseren Flüssigkeitsmengen vereinigen, wodurch Stauungen entstehen könnten. — Bei der Destillation leicht flüchtiger Flüssigkeiten, wie Aether, Schwefelkohlenstoff u. s. w., vereinigt man oft Luft- und Wasserkühlung, indem man die Dämpfe erst durch ein sogenanntes Steigrohr in den LIEBIG-schen Kühlapparat leitet, dessen inneres Rohr bei dieser Gelegenheit oft in Schlangenform angewendet wird, weil so die Dämpfe längere Zeit gekühlt werden und sich vollständiger condensiren können. — Im Grossen verwendet man Kühlgefässe aus Metall; Kühlschlangen in einem mit kaltem Wasser gefüllten Gefässe.

Die durch die Kühlvorrichtung condensirten Dämpfe werden in dem Recipienten oder der Vorlage aufgefangen. Als solche können Gefässe von beliebiger Form verwendet werden: bei leicht flüchtigen oder leicht entzündlichen Flüssigkeiten empfiehlt es sich einen doppelt durchbohrten Stopfen einzusetzen, durch dessen eine Bohrung das Destillationsrohr geht, während durch die andere Bohrung mittelst eines Glas- oder Bleirohres die noch nicht condensirten Gase abgeleitet werden können.

Bei der Destillation unter vermindertem Druck erleiden diese Apparate verschiedene Modificationen. Zwischen Kühlvorrichtung und Vorlage wird ein Vorstoss mit T-Ansatz eingeschaltet, durch welchen der Destillationsapparat mit einer Wasserluftpumpe in Verbindung steht. Selbstverständlich muss der ganze Apparat möglichst schliessen; nur in das Destillstionsgefäss ist eine feine Capillare bis zum Boden eingesenkt, damit ein feiner Luftstrom durch die Flüssigkeit gesaugt wird und keine Siedeverzüge eintreten können.

Bei der Destillation mit Wasserdampf wird in das Destillationsgefäss aus einem Dampfentwicklungsapparate Dampf geleitet.

Bei der fractionirten Destillation werden zur leichteren Trennung der verschieden siedenden Flüssigkeiten eigene Destillationsgefässe angewendet. Lange halsige Kolben mit seitlichem Ansatzrohr werden viel benutzt. Am praktischesten sind die sogenannten Destillationsröhren, die auf den Kolben aufgesetzt werden und in verschiedener Weise construirt sind. Der Röhrenaufsatz von WURTZ besteht aus einer Glasröhre mit seitlichem Ansatz und 2—3 kugelförmigen Erweiterungen. LINNEMANN bringt in das weite Glasrohr Platindrahtgewebe. LE BEL und HENNIGER bringen unter jede Kugel

des Wurtz'schen Apparates mittelst eines gerollten Drahtnetzstreifens ein kleines Röhrchen an, welches in die obere Kugel hineinreicht und bis in den unteren Theil der nächst unteren Kugel geht. Auch Hebervorrichtungen werden an den Destillationsröhren angebracht.

Die Apparate zur trockenen Destillation sind ähnlich zusammengestellt, nur muss man bei der Wahl des Destillationsgefässes darauf Rücksicht nehmen, dass man meistens auf höhere Temperaturen erhitzen muss, und verwendet daher gewöhnlich Retorten aus Porzellan oder schwer schmelzbarem Glase oder Metallgefässe. (Th. Z.).

Dialysator von Graham, ein Apparat zur Trennung vermittelst Diffussion durch Colloïd-Scheidewände, besteht aus einem flachen Glasgefässe, dessen Boden von der colloïdalen Scheidewand (thierische Blase, Pergament) gebildet wird. In dieses Gefäss wird die zu dialysirende Mischung gebracht; die gelösten colloïdalen Bestandtheile bleiben zurück, die Krystalloïde gehen in das Wasser über, in welches der Dialysator gesenkt wird.

Diaphanometer sind Apparate, die zum Messen der Durchsichtigkeit von Flüssigkeiten dienen.

Drahtdreiecke aus Eisen werden als Stütze für Glühtiegel verwendet und behufs möglichster Schonung derselben mit Thonröhren oder Platinblech umgeben. Man stellt auch Drahtdreiecke aus Platindraht her.

Drahtnetze finden im Laboratorium verschiedene Anwendung. Drahtnetze aus Kupfer bei organischen Analysen, Drahtnetze aus Platin bei der fractionirten Destillation; Drahtnetze aus Eisen und Messing werden benützt als Unterlage zum Erhitzen von Gefässen, weil hiedurch die Wärme gleichmässig vertheilt wird.

Dunstsammler, Hager's, ist ein Trichter mit innen verlaufender Rinne und Abfluss derselben. Dieser Trichter wird über eine Schale befestigt, in welcher sich eine auf dem Wasserbade abzudampfende Flüssigkeit befindet, deren Menstruum Aether, Alkohol oder Chloroform ist. In der Rinne des von aussen gekühlten Trichters sammeln sich die condensirten Dämpfe des Menstruums an und können so wieder gewonnen werden, weil sie nach aussen abfliessen.

Ebullioskop von Malligand, dient zur Alkoholbestimmung in Wein und Bier und beruht auf dem Principe, dass die Siedepunkte der Mischungen von Wasser und Alkohol niedriger liegen als 100°. Der Apparat besteht aus einem Gefäss in Form eines abgestumpften Kegels, das an seinem unteren Ende mit einem ringförmigen Gefässe communicirt. Ein Deckel mit zwei Oeffnungen, deren eine das Thermometer, die andere den Kühlapparat trägt, schliesst luftdicht ab. An dem Thermometer können an einer Scala Alkohol-Volumprocente abgelesen werden. Man erhitzt die zu prüfende Flüssigkeit bis zum Sieden und bestimmt den Siedepunkt.

Elektrolytische Apparate. Zur Elektrolyse werden je nach der Beschaffenheit der zu elektrolysirenden Substanz verschiedene Apparate verwendet, die sich meist durch ihre Gestalt und die Stellung der Elektroden unterscheiden.

Geschmolzene Substanzen werden in W-förmigen Röhren elektrolysirt, die man nach der Elektrolyse an der Biegung in der Mitte theilt. Schwere Stoffe sinken unter und gelangen nicht bis zu derselben, leichte bleiben in dem Schenkel, in welchem sie ausgeschieden wurden. Daniell verwendet zur Elektrolyse von Lösungen ein U-förmiges Gefäss mit Scheidewänden aus thierischer Blase an den Umbiegungsstellen. Der Apparat von Hitorf besteht aus einer Anzahl über einander geschichteter, mit Blase verbundener ringförmiger Gefässe, deren unterstes und oberstes die Elektroden enthalten.

Zur elektrolytischen Darstellung von H und O verwendet man am besten zwei Glasgefässe, die an der einen Seite breite, mit abgeschliffenen Rändern

versehene Oeffnungen haben. Die Oeffnungen werden fest aneinandergepresst, so dass ein Gefäss gebildet wird. Beide Gefässe haben an der Seite einen Tubulus, in den ein Platindraht mit der Platinelektrode eingesetzt ist. Oben ist jedes der beiden Gefässe mit einem Tubulus versehen; durch diesen füllt man Schwefelsäure ($^1/_5$) ein, setzt ein Gasleitungsrohr auf und leitet den Strom durch. Man erhält so die Gase getrennt; will man sie gemengt haben, so verwendet man das Voltameter. Geschmolzene Verbindungen werden in einem Porzellantiegel elektrolysirt, der durch eine Porzellanwand in zwei Abtheilungen geschieden ist und in dessen Deckel man Elektroden aus Gaskohle einsetzt. Die eine Elektrode versieht man mit sägeförmigen Zähnen, an denen sich das Metall festsetzt.

Ente, ein kleiner Apparat, der zur Bestimmung des Extractrückstandes von Wein und Bier dient. Besteht aus einem U-förmig gebogenen Glasrohr, welches mit der zu verdampfenden Flüssigkeit beschickt und hierauf in heisses Wasser gestellt wird. Das eine, engere Ende wird mit einer Trockenflasche, welche concentrirte Schwefelsäure enthält, verbunden, das andere, weitere mit einer BUNSEN'schen Wasserluftpumpe.

Eudiometer (eigentlich „Luftgütemesser") ist ursprünglich ein Apparat, bestehend aus einer einseitig geschlossenen, graduirten Glasröhre, mittelst welcher man den Sauerstoff der Luft ermitteln kann. Dies geschieht entweder durch Anwendung eines Absorptionsmittels oder durch Verpuffung mit Wasserstoff, zu welchem Zwecke das Eudiometer an seinem geschlossenen Ende zwei gegenüberstehende, in die Glaswand eingeschmolzene Platindrähte trägt, zwischen welchen man den elektrischen Funken überspringen lässt, um das Gemenge von Luft und Wasserstoff zur Explosion zu bringen. Gegenwärtig bezeichnet man als Eudiometer allgemein graduirte Glasröhren von verschiedener Gestalt, mit oder ohne eingeschmolzene Platindrähte zum Zweck der volumetrischen Gasanalyse (Eudiometrie).

Exsiccator ist eine Vorrichtung zum Eindampfen von Flüssigkeiten und zum Trocknen von Substanzen ohne Anwendung von Wärme. Der Exsiccator wird in verschiedenen Formen construirt und besteht meist aus einem mattgeschliffenen Teller, auf welchen eine Glasglocke aufgeschliffen ist, oder aus luftdicht schliessenden Glasgefässen. Unter der Glocke oder in dem Gefässe befindet sich concentrirte Schwefelsäure, gebrannter Kalk oder Chlorcalcium und über diesen Körpern, welche Wasser sehr gierig aufnehmen, befindet sich auf einem Dreifuss die zu verdampfende Flüssigkeit, oder die zu trocknende Substanz. Die aufeinander geschliffenen Ränder bestreicht man eines besseren Verschlusses halber mit Talg. Zur Erhöhung der Wirkung des Exsiccators bringt man denselben oft mit einer Luftpumpe in Verbindung, um ein Vacuum herzustellen. Bei der quantitativen Analyse wird der Exsiccator verwendet, um geglühte oder in der Wärme getrocknete, hygroskopische Substanzen vor dem Wägen erkalten zu lassen. Um hygroskopische Substanzen während der Aufbewahrung trocken zu erhalten verwendet man den Stopfen-Exsiccator v. SCHUBBERT, welcher auf jedes Gefäss passend aufgeschliffen werden kann.

Extractionsapparate. Man unterscheidet Apparate zur Extraction mit Wasser und mit Alkohol oder Aether in der Kälte oder Wärme. Zur Extraction mit kaltem Wasser wird die

REAL'sche Extractionspresse verwendet, wobei der Druck einer hohen Wassersäule die raschere Extraction bewirkt. Sie besteht in einem weiten, cylindrischen Gefäss, auf dessen Deckel eine enge, lange Röhre befestigt ist. Durch eine verhältnismässig kleine diese Röhre erfüllende Flüssigkeitsmenge kann man so einen bedeutenden Druck erzielen. Die Substanz wird fein gepulvert, zwischen zwei Siebplatten gebracht und dann dem Druck der in der engen Röhre enthaltenen Flüssigkeit ausgesetzt. Dieselbe filtrirt

unter starkem Druck durch und bewirkt so die Extraction der löslichen Bestandtheile.

Zur Extraction mit heissem Wasser wird der Apparat von ROCHLEDER benutzt. Derselbe besteht aus einem siebartig durchlöcherten Cylinder aus Weissblech, welcher mit der zu extrahirenden Substanz gefüllt, mit einem Siebdeckel verschlossen und in eine Destillirblase gestellt wird, um der Einwirkung des siedenden Wassers und des Dampfes ausgesetzt zu werden.

Zur Extraction auf kaltem Wege mit Aether oder Alkohol dienen die sogenannten Deplacirungsapparate (Percolatoren), gut schliessende Gefässe, welche die Verdunstung des Lösungsmittels verhindern, das durch dicke Schichten der Substanz hindurchströmen muss. Die zu extrahirende Substanz wird in einem hohen, trichterförmigen Gefässe der Einwirkung eines Extractionsmittels ausgesetzt, wobei die Flüssigkeit die zu extrahirende Substanz von oben nach unten durchströmt und als concentrirte Lösung abfliesst, während noch so lange frische Flüssigkeit nachfliesst als lösliche Bestandtheile vorhanden sind.

Zur Extraction in der Wärme mit Aether oder Alkohol kann man das Lösungsmittel entweder in flüssiger Form oder in Dampfform verwenden. Der ziemlich vielgebrauchte Apparat von MOHR besteht aus einer zweihalsigen, WOULF'schen Flasche, in deren einen Hals das Extractionsgefäss eingepasst ist, in welches ein nach abwärts conisch zulaufendes, mit kaltem Wasser gefülltes Gefäss hineinragt. Aus dem anderen Halse führt ein Rohr die Dämpfe des Extractionsmittels in das Extractionsgefäss, wo sie in Berührung mit der Substanz, aber auch mit den kalten Wänden des Kühlgefässes kommen, sich verdichten und sich als Flüssigkeit wieder am Boden der Flasche ansammeln. Durch Erwärmen der Flasche von aussen beginnt der Process immer von neuem.

Digestor (Digestorium) ist ein Gefäss aus Glas, Porzellan oder Metall, in welchem eine Substanz zum Zwecke der Extraction der Einwirkung einer Flüssigkeit bei erhöhter Temperatur ausgesetzt wird. Das Erwärmen desselben kann im Wasser-, Sand- oder Luftbad, oder aber durch Dampf geschehen. — Besonderer Digestoren bedient man sich zum Erschöpfen von Substanzen mittelst der geringst möglichen Menge leicht flüchtiger Flüssigkeiten (Weingeist, Aether u. dergl.). Sie bestehen schematisch aus 3 Th.; einem mittleren Gefäss, welches die zu erschöpfende Substanz enthält; diese wird mit der Flüssigkeit übergossen, welche, das Lösliche aufnehmend, in das untere Gefäss abrinnt; daselbst wird sie erwärmt, verflüchtigt sich durch eine seitliche Röhre und condensirt sich im obersten, gekühlten Theil, um dann wieder auf die Substanz herabzutropfen. Dieser Process wird so lange fortgesetzt, als in das untere Gefäss noch tingirte Flüssigkeit abtropft.

Der SOXHLET'sche Extractionsapparat ist ein für Extractionen — hauptsächlich von Fetten — häufig angewendeter Apparat. Er besteht aus einem Glascylinder, der am unteren Ende geschlossen ist und dort ein Ansatzrohr trägt, das durch den Stöpsel des Kölbchens geht, in welchem das Lösungsmittel für die zu extrahirende Substanz sich befindet. In dieses Rohr und durch dasselbe geht ein dünnes Rohr (I), welches am untern Ende des Cylinders, nachdem es zuerst bis zu einer bestimmten Höhe nach aufwärts, dann nach abwärts geführt ist, mündet. Ferner geht ein weites Rohr (II) vom unteren Ansatzrohr zum oberen Theil des Cylinders. Soll der Apparat in Thätigkeit gesetzt werden, so wird die zu extrahirende Substanz in einer Papierhülse in den Cylinder gegeben, auf denselben durch einen gut schliessenden Kork ein Rückflusskühler — zweckmässig ein Soxhlet'scher Kugelkühler aus Glas oder Metall — aufgesetzt und nur das Kölbchen, in welchem das Extractionsmittel sich befindet, auf dem Wasserbad erwärmt. Die Dämpfe der Extractionsflüssigkeit gehen durch das Rohr II nach aufwärts und werden

im Kühler verdichtet. Die Flüssigkeit sammelt sich im Cylinder an, sättigt sich mit dem zu lösenden Stoffe und fliesst, nachdem sie die Höhe der Biegung des Rohres I erreicht hat, wieder in das Kölbchen zurück. Der Process geht, sobald die Erhitzung des Kölbchens geregelt, continuirlich ohne Ueberwachung regelmässig weiter und wird beendet, sobald eine Probe angibt, dass Alles, was gelöst werden soll, extrahirt ist.

Farinometer. Das Farinometer von Kunis ist im Wesentlichen identisch mit Boland's Aleurometer (s. d.). Es unterscheidet sich dadurch, dass es statt mit Kleber mit Mehlteig beschickt wird.

Feculometer heisst ein von Bloch construirter Apparat zur Bestimmung des Wassergehaltes des Stärkemehls, welcher auf der Thatsache beruht, dass Stärkemehl bei der Berührung mit Wasser eine Volumvermehrung erfährt. Das Feculometer besteht aus einer Glasröhre, die mit einer empirischen Scala versehen ist, an welcher die Volumzunahme gemessen werden kann, die eine bestimmte Menge Stärke bei der Berührung mit Wasser erfährt.

Feilen werden im Laboratorium als dreikantige, Flach- und Rundfeilen verwendet, und zwar ausser zu den gewöhnlichen Zwecken die dreikantigen hauptsächlich zum Schneiden von Glas, die übrigen zu Korkarbeiten. Namentlich wenn es heisst, einen Korkstopfen mit Bohrungen zu versehen, welche möglichst dicht schliessen sollen, empfiehlt es sich, die Rundfeilen, von der Ahle angefangen, bis zu den stärksten Gattungen zu verwenden, da man so viel glatter und besser schliessende Bohrungen erhält als bei Anwendung von Korkbohrern.

Filtrirapparate. Zum Filtriren von Flüssigkeiten bedient man sich verschiedenartiger Vorrichtungen, ja nach der Natur der zu filtrirenden Flüssigkeit und der von derselben zu trennenden Substanzen.

Am häufigsten wird zum Zurückhalten von unlöslichen Theilen Papier verwendet, nur in einzelnen Fällen bedient man sich anderer Mittel, wie Leinwand, Baumwolle, Asbest, Glaswolle.

Papierfilter. Aus dem Filtrirpapiere schneidet man als Filter kreisförmige Scheiben, die dann entweder in Form eines hohlen Kegels oder faltenförmig (Faltenfilter) zusammengelegt werden. Praktisch sind die gehärteten Filter, welche selbst in feuchtem Zustande fast so hart und unzerreissbar sind, wie Pergament, und nach sorgfältigem Waschen wiederholt benutzt werden können.

Zur Aufnahme der vor dem Gebrauche befeuchteten Filter dienen Trichter und Filtrirtassen.

Die Filtrirtrichter, aus Glas, manchmal aus Hartgummi (für Flusssäure) und Porzellan, sollen einen Winkel von 60° besitzen und das Rohr unter einem möglichst scharfen Winkel angeblasen sein. Für quantitative Filtrationen muss die Innenwand des Trichters möglichst glatt sein, damit das Filter genau anliegt; für gewöhnliche Zwecke verwendet man des schnelleren Filtrirens halber oft Trichter mit gerieften oder durchlöcherten Wänden. Ein solcher Trichter aus Glas mit gradlinig und krummlinig verlaufenden, nach innen vorstehenden Rippen ist von dem v. Poncet'schen Glashüttenwerke construirt worden. Piccard versieht das Trichterrohr mit einer Schlinge, wodurch eine heberartig saugende Wirkung entsteht und die Flüssigkeit rascher filtrirt. Um heisse Flüssigkeiten zu filtriren, setzt man den Glastrichter in einen Plantamour'schen Heisswassertrichter aus Blech mit doppelter Wandung, worin Wasser im Kochen erhalten werden kann.

Filtrirtassen sind flache Tassen aus Glas, Porzellan oder Holz mit einem kreisrunden Ausschnitt in der Mitte, in welchen man das Filter, meist unterstützt durch einen Filterhalter aus Porzellan, einsetzt.

Filtrirröhren verwendet man in verschiedenen Formen zum Filtriren durch Asbest und Glaswolle; meist sind es cylinderförmige, nach unten sich verengernde Röhren mit schräg abgeschliffenem Rohr.

Der BUNSEN'sche Filtrirapparat besteht aus einem dickwandigen Gefässe mit zwei Oeffnungen (entweder setzt man einen doppelt durchbohrten Stopfen ein oder man verwendet dickwandige Kolben mit einem Seitenansatze); in die eine Oeffnung wird der Trichter eingesetzt, durch die andere steht das Gefäss in Verbindung mit einer Saugpumpe, die auf dem Principe beruht, dass durch einen Wasserstrahl die Luft mitgerissen wird und daher in dem Gefässe ein luftverdünnter Raum entsteht. Da nun hierdurch eine saugende Wirkung eintritt — die Flüssigkeit wird abgesaugt — wird das Filtriren bedeutend beschleunigt. Da jedoch das Filter den Druck nicht vertragen würde, muss man demselben eine Stütze geben, indem man zwischen Filter und Trichterwand einen sogenannten Platinconus, ein in Form eines hohlen Kegels zusammengerolltes Platinblech, welches oft siebartig durchlöchert wird, einsetzt. Vortheilhaft verwendet man siebartig durchlöcherte, in den Trichter gut eingepasste Platten aus Glas oder Porzellan, die mit Papier oder Leinwand überdeckt werden, oder den Trichter von BÜCHNER, der aus Porzellan gefertigt, oben zu einem durchlöcherten Teller erweitert ist.

Die automatischen Filter sind Vorrichtungen, welche es ermöglichen, grössere Mengen von Flüssigkeiten zu filtriren, oder Niederschläge mit einem continuirlichen Strom von Flüssigkeit auszuwaschen, ohne dass eine besondere Beaufsichtigung des in Gang gesetzten Apparates nöthig wäre. Die einfachste derartige Vorrichtung ist die von BERZELIUS angegebene Aussüssröhre, ferner ist eine solche Vorrichtung von GAY-LUSSAC und von MOHR angegeben.

Florentiner Flasche, eine Glasflasche mit einem vom Boden ausgehenden, S-förmigen Rohre, dessen höchster Theil etwas niedriger liegt als die Mündung der Flasche. Diese Flasche dient als Vorlage bei der Destillation zur Gewinnung von ätherischen Oelen, welche leichter sind als Wasser, indem das Wasser durch das Seitenrohr abfliesst, während das Oel sich auf der Wasseroberfläche, die höher liegt als die Mündung des Abflussrohres, sammelt und durch eine Pipette oder durch eine Hebevorrichtung abgehoben werden kann.

Fluorometer ist ein von OETTEL construirter Apparat zur quantitativen Bestimmung des Fluors, der ohne jede Gummi- oder Korkverbindung durchwegs aus Glas hergestellt ist. Er besteht aus drei Theilen: einem Entwicklungskolben, in welchem die zu untersuchende Substanz mit concentrirter Schwefelsäure und reinem Quarzsand erhitzt wird. Dieser Kolben steht an einem Seitenansatz durch eine eingeschliffene Röhre mit einer Bürette in Verbindung, die mit Quecksilber bis zum Nullpunkte und darüber mit einigen Cubikcentimetern concentrirter Schwefelsäure gefüllt wird. Der letzte Bestandtheil ist ein verschiebbares, mit Quecksilber gefülltes Niveaurohr, welches mit der Bürette in Verbindung steht und zum Einstellen des Niveaus in derselben dient. Das durch Erwärmen entwickelte Fluorsilicium wird gemessen und daraus das Fluor berechnet.

Fluoroskop ist ein von KERNER construirter Apparat zum Nachweise von Chinin im Harne, gegründet auf die Fluorescenz dieses Alkaloïdes. Nach KERNER's Versuchen lässt sich Chinin damit noch in zweimillionenfacher Verdünnung nachweisen, jedoch muss vorher aus dem vorhandenen Chlornatrium das Chlor entfernt werden.

Galeerenöfen sind lange Oefen, die der Breite nach zwei, der Länge nach zahlreiche Retorten aufzunehmen vermögen und unter Anwendung einer einzigen Feuerung die gleichzeitige Destillation aus allen Retorten ermög-

lichen. Sie finden z. B. Anwendung bei der Darstellung der farblosen Salpetersäure.

Gasentwicklungsapparate. Gase können entweder auf trockenem Wege durch Erhitzen, oder auf nassem Wege entwickelt werden.

Zur Bereitung auf trockenem Wege verwendet man Röhren und Retorten aus schwer schmelzbarem Glase, Porzellan oder Metall.

Zur Entwicklung auf nassem Wege dienen Retorten, Kolben, WOULF'sche Gasentbindungsflaschen u. s. w. Für Gase, die im Laboratorium viel gebraucht werden, wie Kohlensäure, Wasserstoff, Schwefelwasserstoff empfiehlt es sich, constante Entwicklungsapparate zu verwenden.

Der Apparat von DEVILLE besteht aus zwei an ihrem Boden mit Oeffnungen versehenen Flaschen; in die Oeffnungen fügt man mittelst Korken zwei Glasröhren, die durch einen Schlauch verbunden sind. Die eine Flasche, die durch einen Hahn an ihrer Mündung verschliessbar ist, wird nun z. B. mit gekörntem Zink, die andere mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt. Oeffnet man den Hahn, so tritt Schwefelsäure durch den Schlauch zum Zink und es entwickelt sich Wasserstoff. Schliesst man den Hahn, so drängt der sich entwickelnde Wasserstoff die Schwefelsäure zurück und die Entwicklung hört auf.

Der Apparat von KIPP, der am häufigsten verwendet wird, beruht auf demselben Principe und besteht aus zwei mit einander verbundenen Glaskugeln, in deren obere Oeffnung eine dritte Kugel mit lang ausgezogener Röhre luftdicht angesetzt ist, welche als Trichter dient. In der mittleren Kugel, die z. B. mit Zink gefüllt wird, befindet sich ein mit einem Hahn verschliessbarer Tubulus. Die Function des Apparates ist dieselbe wie bei dem Apparat von DEVILLE.

Gasometer, ein Apparat zum Auffangen und Aufbewahren von Gas. Besteht aus einem verschlossenen Metallcylinder und einem kleineren, über demselben angebrachten offenen Gefäss. Vom Boden des letzteren geht ein mittelst Hahn verschliessbares Rohr auf den Boden des unteren Gefässes, ein zweites führt nur bis unter die obere Wandung des letzteren. Im unteren Gefässe ist ferner dicht über dem Boden eine verschliessbare Oeffnung und dicht unter der oberen Wand ein Ausströmungshahn angebracht. Um den Gasometer mit Gas zu füllen, wird das untere Gefäss durch das obere mit Wasser gefüllt, die Hähne werden geschlossen und das Gasleitungsrohr in die untere Oeffnung eingeführt, durch welche nun das Wasser in dem Maasse abfliesst, als das Gas eindringt. Wird die untere Oeffnung nach der Füllung geschlossen, das obere Gefäss mit Wasser gefüllt und der Hahn des bis auf den Boden des unteren Gefässes reichenden Rohres geöffnet, so strömt durch den unter der oberen Wand des unteren Gefässes angebrachten geöffneten Ausströmungshahn Gas aus. Das zweite Rohr dient zur Füllung von Gefässen mit Gas, wobei das obere Trichtergefäss als pneumatische Wanne dient.

Gaswaschapparate. Zur Reinigung von Gasen werden dieselben durch Waschflaschen geleitet, welche je nach der Natur der Gase und der zu entfernenden Beimengungen derselben mit Wasser oder einer anderen Flüssigkeit gefüllt sind. Die gewöhnlichen Waschflaschen sind luftdicht verschlossene Glasflascnen, deren Kork- oder Glasstöpsel doppelt durchbrochen ist, um zwei Glasröhren aufzunehmen, von denen die eine bis auf den Boden der Flasche reicht und die zweite oberhalb desselben sich befindet. — Die WOULF'sche Flaschen sind Flaschen mit 2 oder 3 Hälsen, welche besonders als Gaswaschflaschen benützt werden, indem durch den einen Hals, beziehungsweise den durchbohrten Stöpsel das Gaszuleitungsrohr führt, welches bis auf den Grund der Flasche reicht, während durch den zweiten Hals das Gasableitungsrohr geht, das wenig unterhalb des Stöpsels beginnt; durch den dritten Hals führt ein Sicherheitsrohr.

Glasröhren werden im chemischen Laboratorium zu mannigfaltigen Zwecken benutzt und sind darnach sehr verschieden gestaltet. Die gebräuchlichsten Glasröhren sind folgende: Capillarröhren, dünne Glasröhren mit haardünner Durchbohrung, die zu den verschiedensten Zwecken dienen. — Kugelröhren, Röhren aus schwer schmelzbarem Glas, die in der Mitte zu einer Kugel aufgeblasen sind und beim Erhitzen von Körpern in einem Gasstrome verwendet werden. — Die Sicherheitsröhren sind einfache, entweder gerade, oder mehrfach knieförmig gebogene und dann häufig auch an einer oder mehreren Stellen kugelig erweiterte Glasröhren, welche man bei Gasentwicklungsflaschen, wo sie als Sicherheitsventile dienen, verwendet. Sie sind neben dem Gasentwicklungsrohr im doppelt durchbohrten Stopfen angebracht und reichen beinahe bis auf den Boden des Gefässes. Bei starkem Druck des sich entwickelnden Gases wird die Flüssigkeit in das Sicherheitsrohr hinaufgedrückt, beim Nachlassen des Druckes hingegen wird durch das Sicherheitsrohr Luft in den Apparat gesaugt. — Schmelzröhren und Schmelzkölbchen werden aus hartem, schwer schmelzbarem Glase angefertigt. Letztere haben an dem einen Ende einen kolbenartig aufgeblasenen Kopf. — Das Trichterrohr ist ein oben conisch oder glockenförmig erweitertes Glasrohr, welches zum Nachfüllen von Flüssigkeiten und auch als Sicherheitsrohr bei Gasentbindungsapparaten dient. — U-Röhren sind u-förmig gebogene Glasröhren; sie dienen, mit geschmolzenem Chlorcalcium gefüllt, zum Trocknen von Gasen. — Das Verbrennungsrohr ist ein zur Elementaranalyse verwendetes Rohr aus schwer schmelzbarem Glase, dessen eines Ende oft die Form eines Bayonetts hat (daher auch Bajonettrohr genannt). —

Gebläse sind Vorrichtungen zur Erzeugung eines kräftigen Luftstromes. Die einfachste derselben ist der Blasebalg. Ausserdem verwendet man in Laboratorien die Wassertrommelgebläse oder auch Gasometer (s. d.) zur Erzeugung hoher Hitzegrade bei Schmelzprocessen. In dem Trommelgebläse wird die durch eine Saugvorrichtung (Wasserluftpumpe) angesaugte Luft mit dem Wasser in einen Behälter gerissen, aus welchem unten das Wasser abfliesst, während oben die gepresste Luft abgeleitet wird. Eine Gebläsevorrichtung für kleinere Operationen ist auch das Löthrohr (s. d.).

Gravivolumeter ist ein von Houzeau erfundener Apparat zum genauen Messen von Flüssigkeiten, ein Mittelding von Bürette und Pipette.

Heber. Der einfachste Heber ist der Saugheber, ein zweischenkelig gebogenes Rohr aus Glas oder Metall, dessen einer Schenkel grösser ist als der andere. Taucht man den kürzeren Schenkel in eine Flüssigkeit und saugt den längeren an, so fliesst die Flüssigkeit aus diesem so lange aus, bis ihr Spiegel mit der Mündung des längeren Schenkels in einer Horizontalen liegt, beziehungsweise etwas unterhalb derselben sinkt. Um bei Saughebern das Ansaugen mit dem Munde zu vermeiden, existiren Vorrichtungen verschiedener Art.

Der Stechheber besteht aus einer beiderseits offenen, bauchig erweiterten Röhre, die man in eine Flüssigkeit einführt, wobei sie sich füllt; beim Herausheben schliesst man die obere Oeffnung mit dem Finger, so dass die Flüssigkeit nicht ausfliesst. Ein derartiger kleiner Stechheber, Pipette genannt, wird in den Laboratorien viel benützt. Die Anwendung beruht auf dem Gesetz der communicirenden Röhren.

Hydrostatische Waage. Beruht auf dem Archimedischen Principe und dient zur Bestimmung des specifischen Gewichtes. Es ist eine gewöhnliche Schalenwaage, deren eine Schale höher hängt und unten einen Haken trägt, an den der zu bestimmende Körper gehängt wird. Wägt man denselben zuerst in der Luft ab und lässt ihn dann in ein Gefäss mit destillirtem Wasser tauchen, so ist das Gleichgewicht gestört, die andere Waagschale sinkt. Legt man nun in die höhere Waagschale Gewichte zu, bis das Gleichgewicht wieder

hergestellt ist, so ersieht man aus diesen den Verlust, den der Körper beim Einsinken in Wasser erleidet. Um das specifische Gewicht von Flüssigkeiten zu ermitteln, bedient man sich einer Waage, an deren einem Arm keine Schale, sondern ein an einem dünnen Platindraht befestigtes Senkgläschen angebracht ist, welches durch die Schale des anderen Armes genau im Gleichgewicht gehalten wird. Dieser (rechte) Arm ist durch verticale Theilstriche in 10 gleiche Theile getheilt. Die zu bestimmende Flüssigkeit wird in einen Glascylinder gebracht, das Senkgläschen hineingehängt und die Waage mittelst eigener Gewichtshaken (Reiter) ins Gleichgewicht gebracht. Von diesen Haken entsprechen die zwei grössten genau dem Gewichtsverlust, den das Senkgläschen im Wasser erfährt, ein zweiter wägt $^1/_{10}$, ein dritter $^1/_{100}$ dessen. Je nachdem nun die betreffende Flüssigkeit leichter oder schwerer ist als Wasser, macht man von diesen Reitern durch Aufhängen auf den Waagebalken Gebrauch und erfährt so ihr specifisches Gewicht, auf Wasser = 1 bezogen. Mit dieser MOHR'schen Waage deckt sich im Principe auch die WESTPHAL'sche Waage, welche nur eine Modification der MOHR'schen darstellt.

Indigoprisma ist ein gläsernes Hohlprisma, das mit einer verdünnten Indigolösung gefüllt ist und zum Nachweise von Kalium neben Natrium dient. Da das gelbe Natriumlicht das violette Kalilicht verdeckt, hält man das Indigoprisma zwischen Flamme und Auge, das Natriumlicht wird verschluckt und das Violett des Kaliums wird sichtbar.

Infundirapparat besteht aus einen kleinen mit Wasser gefüllten, heizbaren Kessel mit Ringeinsätzen, welche entfernt und durch die Infundirbüchsen, verschliessbare Gefässe aus Zinn oder Porzellan, die mit einem Deckel verschliessbar sind, ersetzt werden. In diese Büchsen gibt man die zu infundirende Substanz nebst der betreffenden Flüssigkeit.

Kolben sind Glasgefässe, die bei chemischen Arbeiten Verwendung finden. Man unterscheidet die gewöhnlichen oder Kochkolben mit ungefähr kugeligem Körper, mehr weniger langem Halse und rundem oder flachem Boden, Erlenmeyerkolben mit im Längsschnitte fast kugelförmiger Gestalt, letztere für Titrationen und Fällungen bei möglichstem Luftabschlusse sehr geeignet. Die ERLENMEYER'schen Kolben sind unten breit und verlaufen gegen die Oeffnung kegelförmig. Sie werden besonders gebraucht in Fällen, wo ein Spritzen der Flüssigkeit zu befürchten ist, da die emporgeschleuderten Theilchen an den geneigten Wänden leicht wieder hinabrinnen, z. B. beim Titriren, oder wenn man besondere Sicherheit gegen das Umfallen des Gefässes beansprucht, da sie infolge ihrer breiteren Basis besser stehen. Mit einem seitlichen Ansatz versehen, werden sie auch als Absauggefässe verwendet. Für Stickstoffbestimmungen nach KJELDAHL finden eigene Kölbchen aus Hartglas mit langem, dünnem Halse Verwendung.

Krystallisator heisst das Gefäss, in welchem man Lösungen zum Krystallisiren bringt. Man verwendet hiezu entweder flache Porzellanschalen (Krystallisirschalen) oder breite, cylindrische Gefässe, die man vortheihaft auf Strohkränze stellt. Für die Krystallisation im grösserem Umfange verwendet man auch Gefässe aus Holz.

Kühlapparate sind verschiedenartige Vorrichtungen zur Condensation von Dämpfen. Sie bestehen in der Regel aus einem mit dem Gefäss, in welchem der Dampf entwickelt wird, verbundenen langen Glas- oder Metallrohr, welches von einer beständig von kaltem Wasser umflossenen Hülle umgeben ist. Bei kleineren Apparaten, wie beim LIEBIG'schen Kühler (s. Destillationsapparate) ist das Rohr gerade, bei grösseren schlangenförmig gewunden oder zickzackförmig angeordnet. Bei grossen Destillirapparaten verwendet man auch zwei grosse Metallgefässe, welche so ineinander geschachtelt sind, dass zwischen den Wandungen nur ein geringer Raum bleibt, durch welchen die Dämpfe passiren, während in dem inneren Gefässe, sowie im

Kühlfass kaltes Wasser fliesst (sog. Refrigerator). Die Röhrenkühler bestehen aus mehreren vertical angeordneten Röhren, die in einem Kühlmantel aufgestellt sind. Die in den Röhren verdichtete Flüssigkeit sammelt sich unten in einem gemeinsamen Behälter, in welchen alle Röhren münden, an und fliesst von dort ab. Diese Art Kühler werden bei der Destillation grösserer Mengen benützt.

Der Rückflusskühler ist ein Kühler, der mit dem Destillationsgefäss derart verbunden ist, dass das Destillat nicht in eine Vorlage überdestillirt, sondern in das Kochgefäss zurückgeleitet wird.

Liquometer, auch Capillarimeter von Musculus, ein Apparat zur Bestimmung des Alkoholgehaltes in Wein, Spirituosen etc. Beruht darauf, dass Alkohol (ebenso Essigsäure), die Steighöhe des Wassers in Capillaren wesentlich ändert (herabdrückt). Da die Temperatur hierbei ebenfalls von Einfluss ist, muss sie bei den Bestimmungen berücksichtigt werden.

Löthrohr ist ein Instrument, mittelst welchem durch Hineinblasen in eine Flamme eine vollständigere Verbrennung des Brennmateriales (Leuchtgas, Weingeist u. s. w.) und gleichzeitig eine höhere Temperatur herbeigeführt wird. Es besteht aus einer länglichen Röhre aus Messing von etwa 200 *mm* Länge, welche am einen Ende mit einem Mundstück aus Horn, zum Hineinblasen der Luft, versehen ist, am anderen Ende aber in ein kleines cylindrisch geformtes Gefäss, den Windkasten, einmündet. In diesem wird die beim Hineinblasen der Luft mitgerissene Feuchtigkeit zurückgehalten. Unter einem rechten Winkel ist in den Windkasten ein kleineres Seitenrohr eingelassen, dessen vorderes Ende durch eine fein durchbohrte Platinspitze abgeschlossen wird. Bläst man am Mundstück in das Löthrohr hinein und hält die untere Spitze in eine leuchtende Flamme, so erhält man eine Stichflamme in einer bestimmten Richtung, welche nur wenig leuchtet und sehr heiss ist: die Löthrohrflamme. Am besten verwendet man die Flamme des Bunsenbrenners dazu, nachdem man dieselbe durch Verschluss der Luftöffnung leuchtend gemacht hat. Wo kein Gas zur Verfügung steht, benützt man Weingeistlampen. Das Löthrohr ist ein sehr wichtiges Hilfsmittel der Analyse, besonders für die Untersuchung von Mineralien. Als Unterlage für die mit dem Löthrohr zu untersuchenden Körper dient in der Regel Holzkohle oder auch wohl ein Platin- oder ein Aluminiumblech.

Maasscylinder, Maasskolben sind Gefässe aus Glas zum Messen von Flüssigkeiten. Die Maasscylinder sind Glasröhren mit einem Glasfuss, welche oben einen Ausguss haben oder flaschenartig geformt und mit einem Glasstöpsel zu verschliessen sind. Sie sind an der einen Seite mit einer Eintheilung in Cubikcentimetern versehen. Die Maasskolben sind gewöhnliche Glaskolben mit etwas längerem, cylindrischem Halse, an welchem eine Marke anzeigt, wie viel der Kolben fasst.

Manometer, Druckmesser, ist ein Instrument zur Bestimmung des Druckes von Gasen oder Dämpfen. Besteht aus einer U-förmig gebogenen, mit Quecksilber fast gefüllten Röhre, deren ein Ende mit dem Raum, in dem der Druck zu messen ist, in Verbindung steht. Aus dem Stand des Quecksilbers lässt sich mit Hilfe einer Scala der Druck messen. Zur Messung hoher Spannungen benützt man geschlossene Manometer und Metallmanometer, die nach dem Princip der Metallbarometer construirt sind. Die letzteren werden namentlich bei Dampfkesseln angewendet. Einfache Manometer sind z. B. die Sicherheits- und Trichterröhren an Destillir- und Gasentwicklungsapparaten, an welchen der Druck aus der Höhendifferenz der Flüssigkeit innerhalb und ausserhalb des Rohres berechnet werden kann (Differenzial-Manometer).

Mariotte'sche Flasche dient dazu, um Flüssigkeiten unter constantem Drucke ausfliessen zu lassen. Besteht aus einer Flasche mit seitlicher Oeffnung, durch deren Stöpsel am Halse luftdicht eine Glasröhre geht und in die Flüssig-

keit ragt. Dieselbe kann verschieden tief eingesteckt werden, je nach dem man eine grössere oder geringere Ausflussgeschwindigkeit erzielen will. Diese bleibt so lange gleich, bis das Flüssigkeitsniveau unter die Oeffnung der Röhre sinkt. An der Flaschenwand ist eine Graduirung angebracht, welche den Höhenunterschied des Rohrrandes und der Ausflussöffnung angibt. Die Ausflussöffnung ist mit einem Stöpsel versehen, in welchen Glasröhren eingesetzt werden können.

Marsch'scher Apparat, zum Nachweis von Arsen, besteht aus einer Gasentwicklungsflasche mit 3 Hälsen, durch deren durchbohrte Stöpsel ein Trichterrohr (zum Eingiessen v. Schwefelsäure), ein winkelig gebogenes Glasrohr und ein U-förmig gebogenes Ableitungsrohr durchgehen. Das entweichende Gas wird zunächst durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre geleitet, um es zu trocknen, und durchströmt dann ein an mehreren Stellen verjüngtes Gasentbindungsrohr aus schwer schmelzbarem Glas, das vorne in eine Spitze ausgezogen ist. In der Flasche wird aus Zink und verdünnter Schwefelsäure Wasserstoffgas entwickelt, das man, wenn der ganze Apparat, dessen einzelne Theile luftdicht aneinandergefügt sein müssen, damit erfüllt ist, an der Ausströmungsspitze anzündet. Dann wird die zu prüfende Substanz in den Apparat gebracht, wodurch sich neben Wasserstoff im Falle der Anwesenheit von Arsen auch Arsenwasserstoff entwickelt, welcher der Flamme eine grünlichblaue Färbung ertheilt. — Erhitzt man die Röhre an einer eingeschnürten Stelle, so entsteht durch Zerlegung des Arsenwasserstoffes elementares Arsen, das sich in Form eines haarbraunen, glänzenden Fleckes (Arsenspiegel), und zwar in Folge der Leichtflüchtigkeit des Arsens hinter der Glühstelle, ansetzt.

Mischcylinder werden in der Maassanalyse gebraucht. Es sind lange Glascylinder, die an der Seite eine Theilung in Cubikcentimetern aufweisen und in einen engen, mit Glasstöpsel verschliessbaren Hals ausgehen.

Mitscherlich'sche Lampe, auch Aetherlampe genannt, ist eine Gebläselampe, besteht aus einer einfachen Spirituslampe mit durchlöchertem Boden, durch welchen ein bis in die Mitte des Dochtes reichendes Gebläserohr geht. Als Brennmaterial dient Aether, besser ein Gemisch von Weingeist und Terpentinöl.

Muffel, ein halbcylindrisches Gefäss aus feuerfestem Thon (Chamotte) oder Eisen mit flachem Boden, dessen eines Ende geschlossen ist. Dient zum Erhitzen oder Schmelzen von Substanzen unter Luftzutritt. Die Muffel werden einzeln oder zu mehreren in Muffelöfen der directen Flamme ausgesetzt, so dass sie von allen Seiten von dieser umspült sind. Die Muffel, bezw. die Muffelöfen dienen zum gleichmässigen, langsamen Erhitzen von Substanzen, besonders zum Veraschen von Vegetabilien und dergl., ferner namentlich zu metallurgischen Operationen (zum Abtreiben von silberhaltigem Blei etc.), zum Einbrennen von Emails und Farben auf Porzellan etc. Die Oeffnungen der Muffel können auch durch verstellbare Deckel verschlossen werden.

Oleometer, Oelwaage, bezeichnet ein Aräometer, das zur Bestimmung des specifischen Gewichtes fetter Oele dient.

Oleorefractometer ist ein Apparat, mit dessen Hilfe man aus der Ablenkung des Lichtstrahles beim Passiren durch ein im flüssigen Zustande befindliches Fett, sowohl die Art, als auch den Reinheitsgrad des Fettes beurtheilen kann. Die Ablesung am Apparate gibt nicht den Brechungsexponenten der untersuchten Substanz, sondern „Oleorefractometergrade" einer willkürlich eingetheilten Scala an. Das Brechungsvermögen wird in Bezug auf ein „Normalöl" (Olivenöl), das die zu untersuchende, in einem Prisma befindliche Substanz umgibt, bestimmt. Je nachdem die Probe ein grösseres oder geringeres Brechungsvermögen hat, als das Normalöl, ergeben sich Ablenkungen nach links (—) oder nach rechts (+), demnach negative oder positiven Grade am Oleorefractometer.

Ozon-Entwicklungsapparate sind nach verschiedenen Principien construirt worden. Der Ozonapparat BARLETT's enthält mit Wasser halbbedeckte, von einander durch Scheidewände getrennte Phosphorstangen, über welche die zu ozonisirende Luft getrieben wird.

GÄRTNER's Ozonentwickler besteht aus einem Gefäss, welches Holzkohle enthält, die mit Terpentinöl getränkt ist. Am meisten angewendet sind aber die elektrischen Ozonerzeuger von SIEMENS, BABO u. a., welche das Princip festhalten, dass die beiden Pole der elektrischen Kette sich gegenseitig so nahe gebracht sind, ohne sich indessen zu berühren, dass ein Ausgleich der positiven Elektricität stattfinden kann. Als trennende Schicht zwischen beiden Polen, denen man zur Erhöhung der Wirksamkeit eine möglichst grosse Oberfläche gibt, dient in der Regel Luft, deren Sauerstoff daher zum Theil in Ozon verwandelt wird. In BABO's Apparat stellen die beiden Pole concentrisch gelagerte, durch Luft getrennte Metallflächen (Staniol auf Glascylinder geklebt) vor.

Die BABO'sche Röhre besteht aus einer ca. 1 *m* langen Glasröhre, welche von feinen Platindrähten durchzogen ist, die ihrerseits in dünnen Glasröhren stecken. Auf der einen Seite wird Sauerstoff oder Luft eingelassen, geht durch das mit Zuleitungsdrähten verbundene Bündel von Platindrähten durch und tritt an der anderen Seite ozonisirt aus.

Papin'scher Topf ist ein in Laboratorien verwendetes eisernes Gefäss, dessen mit sogenanntem Bajonettverschluss versehener Deckel ein Ventil trägt, durch welches der überschüssige Dampf entweichen kann. Findet Anwendung, um chemische Zersetzungen und Verbindungen unter Druck zu erzielen.

Pikrosaccharimeter, ein von JONSOHN construirter Apparat zur colorimetrischen Bestimmung des Zuckers im Harn, wobei die Zuckerlösung mit Kalihydrat und Pikrinsäure gekocht wird. Die dabei auftretende rothe Farbe (infolge Bildung von Pikraminsäure) wird mit einer Vergleichslösung verglichen.

Pipetten, dienen zur genauen volumetrischen Abmessung von Flüssigkeiten. Man unterscheidet Messpipetten und Vollpipetten. Die ersteren sind gleichweite, beiderseits offene gerade Glasröhren, die unten zu einer Ausflussspitze ausgezogen und oben zum bequemen Schliessen mittelst des Fingers etwas verjüngt und rund abgeschmolzen sind. Sie sind der Länge nach in ganze und $^1/_{10}$ Cubikcentimeter getheilt mit dem Nullpunkt am obersten Ende. Der unterste Theilstrich ist etwas über der Ausflussspitze angebracht. — Die Vollpipetten sind ebensolche Glasröhren, die aber am unteren Ende oder in der Mitte bauchig aufgeblasen sind. Sie haben meist nur oben eine Marke und werden zumeist in der Grösse von 1, 5, 10, 20, 25, 50, 100, 150 und 200 cm^3 Inhalt hergestellt. Das abzumessende Volum reicht von der am oberen Theile angebrachten Strichmarke bis zur unteren Oeffnung, oder von jener bis zu einer im unteren Theile befindlichen Strichmarke. Die abzumessende Flüssigkeit wird bis über die obere Strichmarke aufgesaugt, hierauf die obere Oeffnung mit dem Finger verschlossen und unter Lüftung desselben entweder vollständig abfliessen gelassen, eventuell noch ausgeblasen, oder bis zur unteren Marke, falls eine solche angebracht ist, auslaufen gelassen. Das Ausfliessenlassen bis zur unteren Marke kann man noch genauer durchführen, wenn man am unteren Ende der Pipetten einen Schlauch mit ausgezogenem Glasröhrchen und Quetschhahn anbringt.

Platingeräthschaften. Der Chemiker benützt verschiedene Untensilien aus Platin wegen der Unangreifbarkeit dieses Metalls für die meisten Säuren etc., sowie wegen seiner relativen Feuerfestigkeit. Der Platindraht ist ein düner Draht aus Platin, der in eine als Griff dienende Glasröhre eingeschmolzen ist; er ist unentbehrlich für Flammenreactionen, für die Erzeugung der

Boraxperle etc. — Das Platinblech ist ein längliches Viereck aus Platin; es dient zum Erhitzen und Verbrennen geringer Mengen von Substanzen. — Die Platinschalen und Platintiegel sind unentbehrlich zum Schmelzen, Verkohlen und Veraschen von Substanzen bei höherer Temperatur. — Platinspateln werden ebenfalls zu den verschiedensten Zwecken gebraucht.

Pneumatische Wannen sind Vorrichtungen, um Gase über Wasser oder Quecksilber aufzufangen. Sie sind meist aus Holz oder Metall hergestellt. Die Quecksilberwanne ist eine mit Quecksilber gefüllte Holzwanne, in welche eine einseitig geschlossene, mit einer Scala versehene und mit Quecksilber gefüllte Glasröhre taucht. Die aufzufangenden Gase treten durch das Quecksilber in die Glasröhre und sammeln sich im oberen Theile derselben an, indem sie nach und nach das Quecksilber verdrängen.

Presse, verschieden construirter Apparat zur Hervorbringung eines starken Druckes. Das Pressen hat den Zweck, flüssige Stoffe von festen zu trennen (Saft-, Tincturen-, Oelpressen), verschiedenen Präparaten eine bestimmte Gestalt zu geben oder sie auf ein geringes Volum zu bringen u. dgl. In Laboratorien gelangen für diese verschiedenen Zwecke Pressen sehr verschiedener Construction, als Spindel-, Hebel-, hydraulische und Verdrängungspressen zur Anwendung.

Die hydraulische Presse beruht auf der Fortpflanzung des Druckes durch Flüssigkeiten. Nach dem hydrostatischen Grundgesetze pflanzt sich ein Druck von gegebener Grösse in dem Wasser nach jeder Richtung hin mit gleicher Stärke fort, er kann demnach, wenn er gegen eine bewegliche Wand thätig ist, durch Vergrösserung dieser letzteren zu jeder beliebigen Grösse vervielfacht werden. Die von Bramah erfundene hydraulische Presse wendet dieses Princip in der Weise an, dass der mittelst des Kolbens einer Pumpe angewandte Druck vervielfacht wird. Die hydraulische Presse besteht aus einer Saug- und Druckpumpe, welche den Druck ausübt, und aus einem Kolben, welcher den Druck empfängt, um ihn in verstärktem Maasse auf den zu pressenden Körper zu übertragen.

Die aërostatische Presse (Luftdruckpresse) dient zum Extrahiren (Auslaugen) von verschiedenen Stoffen. Die Substanz wird zwischen zwei siebartige Platten in ein starkwandiges cylindrisches Gefäss gegeben, worauf man die Extractionsflüssigkeit darauf giesst, während unterhalb die Luft ausgepumpt wird, so dass die Flüssigkeit infolge des Luftdruckes durch die extrahirende Substanz durchgepresst wird.

Probirgläser, Probircylinder, Eprouvetten, Reagensgläser, sind röhrenförmige dünne Gläser von verschiedener Länge und Weite mit halbkugelförmigem Boden und flachem Rande. Sie dienen bei chemischen Arbeiten als vielbenutzte Geräthe. Zu ihrer Aufbewahrung dient ein Gestell aus zwei Brettchen mit seitlicher Verbindung, von welchen das obere mit Löchern versehen ist, das untere soweit ausgehöhlte Vertiefungen besitzt, dass der runde Boden der Probiergläser darin Platz findet. Zum Halten der Probiergläser über eine Flamme bedient man sich meist eigener Klammern aus Holz und Metall (Eprouvettenhalter).

Pyknoaräometer ist wie die gewöhnlichen Aräometer (s. d.) construirt, besitzt aber noch einen zweiten, zu einer Kugel ausgeblasenen Hohlraum unmittelbar über der Quecksilberkugel, die mit einem durch Stöpsel verschliessbaren Tubus versehen ist. Diesem Tubus gegenüber ist ein Glasknopf angeschmolzen, welcher an Gewicht dem Tubus sammt Stöpsel gleichkommt und den Zweck hat, die Spindel beim Einsenken in Wasser senkrecht schwimmend zu erhalten. Das Instrument ist für leichtere und schwerere Flüssigkeiten als Wasser hergerichtet. Wird der Hohlraum mit destillirtem Wasser gefüllt, so sinkt die Spindel in destillirtem Wasser bis zur Marke 1000, welche für leichte Flüssigkeiten oben, für schwere unten liegt. Je nach der Füllung

wird die Spindel steigen oder sinken und das zu ermittelnde specifische Gewicht ergibt sich einfach durch Ablesen der an der Spindel angebrachten Scala.

Pyknometer ist ein zur Bestimmung des spec. Gew. von flüssigen Körpern dienendes Fläschchen von bekanntem Rauminhalte. Bei Bestimmung des spec. Gew. wird das Pyknometer mit der betreffenden Flüssigkeit bis zur Marke angefüllt und gewogen; das gefundene Gewicht wird durch das ein für allemal ermittelte Gewicht des gleichen Volums Wasser dividirt, der Quotient ist das gesuchte spec. Gew.

Quetschhahn, Vorrichtung zum Abschliessen von Kautschukröhren, welche an den Abflussöffnungen von Büretten und anderen Gefässen angebracht sind. Solche Quetschhähne bestehen entweder aus federndem Draht oder aus zwei gegeneinander beweglichen Plättchen, welche vermittelst einer Schraube beliebig verstellbar sind; letztere Art oder die Combination beider ist vorzuziehen, da der Abfluss der Flüssigkeit dann leichter regulirbar ist. Praktisch sind jene Quetschhähne welche man leicht ein- oder ausspannen kann, ohne den ganzen Schlauch durchziehen zu müssen.

Reagenspapiere sind mit Lösungen von Reagentien getränkte Papierstreifen, welche bei Einwirkung bestimmter Stoffe Farbenveränderungen zeigen, so besonders Lackmuspapier, Curcumapapier, Bleizuckerpapier (zur Prüfung auf H_2S) etc.

Reibschalen sind aus Porzellan, Steingut, Serpentin, Metall etc. angefertigte, fast halbkugelförmige Schalen mit aussen abgeplattetem Boden, welche mit Hilfe eines Pistills zum Verreiben von Salzen und anderen Substanzen dienen. Zum Zerstossen und Verreiben besonders harter Körper bedient man sich der Achatschalen.

Retorten sind die bei der Destillation im Laboratorium und auch im Grossen in der Technik verwendeten Gefässe. Sie werden je nach der Art der Verwendung und der Inanspruchnahme durch die Hitze in verschiedenen Formen und auch aus verschiedenem Material hergestellt. Für den Gebrauch im Laboratorium benützt man zumeist Glasretorten von birnförmiger Gestalt mit umgebogenem Halse. Im birnförmigen Theil besitzen sie in den meisten Fällen eine Oeffnung mit Ansatz (Tubus). Für technische Betriebe im Grossen werden die Retorten aus feuerfestem Thon oder Metall, gewöhnlich aus Eisen, speciell für die Schwefelsäurefabrication aus Platin hergestellt. Die Form soll so beschaffen sein, dass bei directer Feuerung die beste Wärmeausnützung erfolgt.

Rüdorff's Apparat dient zur Bestimmung der Kohlensäure im Leuchtgas und der Feuchtigkeit der atmosphärischen Luft.

Rührapparate sind verschiedene Constructionen, welche ein beständiges Rühren einer Substanz ermöglichen, sei es zum Zwecke inniger Mischung, sei es zur Förderung der Auflösung oder Suspendirung fester Körper in einer Flüssigkeit, oder zur Beschleunigung des Eindampfens (z. B. bei der Darstellung von Extracten). Die Rührapparate werden durch Dampf- oder Wasserkraft in Bewegung gesetzt.

Schmelztiegel sind je nach der darin zu schmelzenden Substanz aus verschiedenem Materiale, als: „Thon („hessische Tiegel“), Porzellan, Magnesia (für sehr hohe Temperaturen), Graphit, Platin (im analytischen Laboratorium), Silber, Nickel, Kupfer oder Gusseisen hergestellte Gefässe von verschiedener Grösse und meist conischer Form. Die Graphittiegel (Ypser, Passauer Tiegel) bestehen aus 1 Theil feuerfesten Thon und 3—4 Theile Graphit, ertragen die grössten Temperaturwechsel und werden besonders zum Schmelzen von Metallen benützt.

Schüttelapparate sind Vorrichtungen, welche ein dauerndes Schütteln, Durchschütteln oder Ausschütteln fester oder flüssiger Körper bezwecken. Sie finden bei verschiedenen Manipulationen Verwendung, z. B. beim Ausschütteln

der Lösung eines Körpers mit einer anderen mit ersterer nicht mischbaren Flüssigkeit.

Spectroskop ist ein zur Beobachtung von Emissions- wie von Absorptionsspectren dienender Apparat. Für die Untersuchung von Absorptionsspectren eignet sich besonders das Taschenspectroskop von VOGEL mit gerader Durchsicht. Es besteht aus einer geraden Röhre, die in ihrem Innern ein Prisma „à vision directe", sowie eine Sammellinse trägt, und an beiden Enden mit je einer Oeffnung versehen ist. Durch die eine, einen schmalen Spalt bildende Oeffnung, lässt man das farbige Licht eindringen, während man durch die entgegengesetzte Oeffnung das entstandene Spectrum beobachtet.

Spitzglas, Kelchglas, ein nach Art der Champagnergläser unten spitzes, oben breites Glas, dient zur Sedimentirung von Flüssigkeiten.

Spritzflasche besteht aus einem Kolben aus schwachem (falls derselbe erhitzt werden soll), oder aus starkem Glase, der mit einem doppelt durchbohrten Kork- oder Kautschukstopfen verschlossen ist. In die Oeffnungen des Stopfens wird ein knieförmig nach unten gebogenes, spitz ausgezogenes und beinahe bis auf den Boden des Kolbens reichendes Spritzrohr und ein im stumpfen Winkel nach oben gebogenes, am oberen Ende etwas abgeplattetes oder mundstückartig erweitertes Glasrohr eingesetzt. Durch Umkehren der Spitze erhält man einen starken, durch Einblasen von Luft einen feinen Wasserstrahl der zum Ausspülen von chemischen Gefässen, Auswaschen von Niederschlägen u. s. w. nöthig ist. Es gibt auch Spritzflaschen, bei denen das Spritz- und Anblaserohr in den gläsernen Stopfen eingeschmolzen sind. Der leichteren Handhabung wegen wird häufig in das Spritzrohr am oberen Ende ein Kautschukschlauch eingeschaltet, so dass dann die Spitze desselben nach allen Seiten hin beweglich ist.

Stalagmometer ist ein von TRAUBE angegebener Apparat zur Bestimmung von Fuselöl in Alkohol und Branntwein, welches auch als Alkoholometer und zur Bestimmung des Alkoholgehaltes in Wein, Bier, Essig, Liqueuren etc. verwendbar ist. Der Apparat besteht aus einer an einer Stelle bauchig erweiterten Glasröhre, welche unten knieförmig gebogen ist und in ein Gefäss ausgeht. Der Apparat wird bis zu einer Marke mit der auf Fuselöl zu prüfenden Flüssigkeit gefüllt, worauf die unten an der knieförmig gebogenen Stelle abfliessenden Tropfen gezählt werden. Diese Fläche ist so construirt, dass die einzelnen Tropfen eine ausserordentliche Gleichmässigkeit erlangen. Nachdem nun die geringste Menge von Fuselöl eine Vergrösserung der Tropfenzahl bedingt, so kann man auf diese Weise $^1/_{50}$% Fuselöl nachweisen.

Thermoregulator ist eine Vorrichtung zur Erhaltung gleichmässiger Temperaturen in Trockenschränken durch selbstthätige Regulirung. Die verschiedenen Constructionen beruhen meist darauf, dass durch Steigen und Fallen einer Quecksilbersäule die Zufuhr von Leuchtgas zu einem Brenner als Wärmequelle derart geregelt wird, dass die Erwärmung des Apparates eine gleichmässige ist. Ein für Laboratoriumszwecke sehr geeigneter Thermoregulator ist der von REICHERT (Zeitschr. f. analyt. Chemie. 11, 34).

Thermostat ist ein mit einem Wärmeregulator versehener Wärmeschrank, der als Trockenapparat oder Brutofen verwendet wird. Der Apparat ist doppelwandig und in den Zwischenräumen der doppelten Wandung mit Wasser gefüllt. Von aussen ist er mit Filzplatten oder Asbestpappe gegen Abkühlung geschützt. Das Wasser wird durch eine oder mehrere Gaslampen, welche mit einem Thermoregulator verbunden sind, erwärmt. Als Thermoregulator benützt man meist einen Kautschukmembran-Regulator, welcher mit dem Gaszuleitungsrohre derart verbunden ist, dass der Zufluss des Gases bei einer bestimmten Temperatur vermindert wird. Steigt nämlich die Temperatur des Wassers in dem Kasten, welcher gänzlich gefüllt und geschlossen ist, über einen bestimmten Grad, so tritt in Folge der Ausdehnung Wasser in ein

Steigrohr; hiedurch wird der auf eine Kautschukmembran ausgeübte Druck vergrössert und dieselbe nach Aussen gebogen, wodurch der Zufluss des Gases im Zuleitungsrohr vermindert wird.

Titanometer, Apparat zur Härtebestimmung des Wassers mittelst Seifenlösung, eine Bürette mit einer Scala, welche den Härtegrad anzeigt.

Trichter ist ein gläsernes, porzellanenes oder blechernes, dann auch emailirtes Geräth, welches aus einem conusartigen Obertheil (Trichterglocke) und einer an dessen untere Oeffnung anschliessenden Röhre (Trichterhals) besteht. Die letztere ist vortheilhaft am unteren Ende schief abgeschliffen oder abgeschnitten, um das Abtropfen der Flüssigkeiten zu erleichtern. Dient in der chem. Praxis vielfach zum Filtriren. Das feste Anliegen des Filtrirpapiers an die Innenwand des Trichters wird durch Unterlegen von Glasstäbchen verhindert. Zu diesem Zwecke gibt es auch Trichter mit erhabenen Innenrippen. Bei analytischen Arbeiten verwendet man Trichter mit möglichst langem Rohr, da die in demselben herabsinkende Flüssigkeit dann saugend wirkt. — Die Scheidetrichter sind unterhalb der Trichterglocke mit einem Hahn versehen, durch dessen Schliessung und Oeffnung die Trennung (Scheidung) zweier verschiedener im Trichter befindlichen Flüssigkeiten bewirkt werden kann. Die Form derselben ist entweder die gewöhnliche conische, oder dieselbe ist kugelig, birnförmig und dann mit einem Glasstopfen verschliessbar. Letztere werden besonders beim Ausschütteln einer Flüssigkeit, z. B. mit Aether verwendet.

Trockenvorrichtungen. Dem Zwecke des Trocknens dienen zahlreiche Vorrichtungen, Exsiccatoren (s. d.), Trockenschränke, Wasserbäder, Luftbäder, Oel- und Sandbäder bei den verschiedensten Temperaturen. Die Trockenschränke wirken als Luftbäder und bestehen aus doppelwandigen Kästen. Der Zwischenraum der Wände enthält das Heizmittel. Als solche werden je nach der gewünschten Temperatur angewendet: Kochendes Wasser, Dampf, siedende Salzlösungen von bestimmter Concentration, Wasser von verschiedenen Temperaturen unter 100°, das durch passend regulirte Heizflammen möglichst constant gehalten wird (s. Thermostat).

Uhrgläser sind kleine Glasschalen, welche in der Mikroskopie und chemischen Analyse zum Abdampfen, zum Anstellen von Farbenreactionen etc. verwendet werden. Zwei mit den Rändern aufeinander geschliffene Uhrgläser, die durch eine Messingspange zusammengehalten werden, dienen zum Aufbewahren geringer Mengen chemischer Substanzen.

Ureometer, Apparat zur Bestimmung des Harnstoffes im Harn. Es wird hiezu eine alkalische Natriumhypobromitlösung benützt, durch welche der Harnstoff zersetzt wird. Die frei werdende Kohlensäure verbindet sich mit Natrium, während der Stickstoff sich in einem graduirten Cylinder ansammelt. Aus der Menge desselben wird die Menge des Harnstoffes berechnet.

Vacuumapparat (auch kurzweg Vacuum) nennt man die zum Eindampfen von Flüssigkeiten bei vermindertem Luftdruck gebräuchlichen Vorrichtungen. Dieselben bestehen aus drei Haupttheilen: dem Verdampfungs- oder Destillirgefäss, dem Condensator und Recipienten mit Kühlvorrichtung zum Auffangen des Destillates, und endlich der Luftpumpe zur Erzeugung des luftverdünnten Raumes.

Da das Auffangen des Destillates nur Sinn hat, wenn selbes werthvoll ist (z. B. beim Eindampfen alkoholischer Extractlösungen), wird werthloses Condensat nach Ausschaltung des Recipienten direct aus dem Condensator mit der „nass" arbeitenden Luftpumpe weggeschafft. Das Destillir- oder Siedegefäss ist von sehr verschiedener Form; kugelförmig, eiförmig oder cylinderförmig mit oder ohne Rührwerk. Zum Eindampfen stark schäumender Flüssigkeiten dienen Vacua mit tiefem, eiförmigem Siedegefäss, in deren Obertheil häufig noch eine Saftfängerhaube montirt ist. Die Heizung der

Vacuumapparate geschieht durch Dampf, der entweder durch im Innern des Destillirgefässes befindliche Heizschlangen streicht oder das mit einem Dampfmantel umgebene Gefäss von aussen umspült.

Das meist schalenförmige Siedegefäss hat an seiner tiefsten Stelle einen Ablaufhahn zum Ablassen der eingedampften Flüssigkeit. Der luftdicht auf der Abdampfschale des Vacuums befestigte Obertheil entspricht seiner Form nach einem umgekehrten Kessel und trägt zum Abziehen der Dämpfe an seiner höchsten Stelle einen „Dom“, der durch den Condensator mit der Luftpumpe verbunden ist. Ausserdem befinden sich im Obertheil mehrere durch Schaugläser verschlossene Oeffnungen, die ein Beobachten des Inhaltes während der Arbeit gestatten, ferner Oeffnungen zum Einführen eines Thermometers, zur Anbringung eines Vacuometers, Ventile zum Einsaugen von Saft, von Luft, ein Probenehmer, endlich ein sogenannter Butterhahn zum Einbringen von Paraffin zur Verhinderung des Schäumens in geeigneten Fällen. Kleine Vacua für Laboratorien, die mit einer Wasserstrahlpumpe betrieben werden können, haben eine Abdampfschale aus Porzellan, den Obertheil aus Glas oder Kupfer. (G. K.)

Vaporimeter, ein Apparat, um aus dem Dampfdruck einer alkoholischen Flüssigkeit den Gehalt derselben an Alkohol zu bestimmen. Beruht darauf, dass die Spannkraft der Dämpfe eines Alkoholwassergemisches umso höher steigt, je höher der Alkoholgehalt ist. Die Dampfspannung des reinen Alkohols ist bei $78{\cdot}4^0$ gleich dem Drucke einer Atmosphäre, während die des Wassers erst bei 1000^0 diesem Drucke entspricht. Wenn man also eine alkoholische Flüssigkeit (Bier, Wein) in einem geschlossenen, mit einem Manometer versehenen Raume erhitzt, so steigt das Quecksilber im Manometer nach dem Alkoholgehalte. Eine Scala zeigt direct die Alkoholprocente an.

Volumenometer, Apparat zur Bestimmung des specifischen Gewichtes pulverförmiger Körper, wie ein solcher für ganz oder theilweise in Wasser lösliche Substanzen von Schumann, für solche Stoffe, welche nicht mit Flüssigkeit in Berührung kommen dürfen, von Paalzow construirt wurde.

Waage ist ein Instrument zur Bestimmung des Gewichtes eines Körpers. Für chemische Zwecke dient eine eigene, besonders genau construirte Waage. Diese besteht aus dem Waagebalken, einem zweiarmigen und gleicharmigen Hebel, der mittelst einer stählernen Schneide auf seiner Unterlage aufgesetzt ist und gleichweit entfernt an beiden Enden zwei Waagschalen trägt. Bei gleicher Belastung der beiden Waagschalen muss der Waagebalken horizontal einstehen; wird auf einer Seite ein kleines Uebergewicht hinzugefügt, so neigt sich derselbe auf die mehr beschwerte Seite, was durch einen Ausschlag der sogenannten Zunge (eines senkrecht zum Waagebalken befestigten, an einer graduirten Scala sich bewegenden Zeigers) sich kundthut. Wird der Waagebalken bei gleicher oder ohne Belastung der Waageschalen durch Hinzuwehen von ein wenig Luft mit der Hand in schwingende Bewegung versetzt, so muss der Ausschlagwinkel auf beiden Seiten gleich sein. Derselbe ist bei einem gleichen Uebergewicht umso grösser, je empfindlicher die Waage. Eine Waage ist umso besser, je empfindlicher sie ist; hiezu muss der Waagebalken möglichst lang, fest und leicht sein und der Schwerpunkt möglichst nahe dem Unterstützungspunkte liegen. Die Waagebalken werden jetzt häufig aus Aluminium gemacht und erhalten die Gestalt eines sehr lang gezogenen Rhombus, auch werden sie behufs geringeren Gewichts durchbrochen. Eine gute Waage muss bei der grössten Belastung, die man ihr noch ertheilen kann, mindestens noch $^1/_{10000}$ derselben anzeigen. Die feinen chemischen Waagen sind in einem Glaskasten eingeschlossen und werden, so lange sie nicht gebraucht werden, durch Aufheben der Waageschalen vermittelst einer Feder arretirt.

Sachregister.

E.

G.

I.

J.

K.

M.

Q.

R.

S.

U.

Druckfehler.

S. 82, 20. Zeile von oben soll es statt Schwefelsäureäthyl*äster* richtig heissen *ester*.

S. 169 hinter Tylophorin entfällt das Wort „*ein*“.

S. 341 bei Alexisbad soll es statt Eisenbicarcon richtig heissen Eisen*bicarbonat*.

S. 370, 9. Zeile von unten soll es statt Akaligrün richtig heissen *Alkali*grün.

S. 498, 1. Zeile von oben soll es statt Tatronylharnstoff richtig heissen *Tartronyl*-harnstoff.

S. 552 soll die Formel für Magnesiumsalicylat richtig lauten: $Mg \left(C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} COO \\ OH \end{matrix} \right. \right)_2$

S. 572 bei Lactoglobulin 11. Zeile von oben statt Gallactin richtig *Galactin*.

S. 908 statt Marsch'scher Apparat richtig *Marsh*'scher Apparat.